Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós- Graduação em Química

“Caracterização eletroquímica de carbono polimérico vítreo obtido em diversas
temperaturas de síntese”

Laura Santos Novais

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como
parte das exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área: **Química**.

Ribeirão Preto- SP
2013

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós- Graduação em Química

“Caracterização eletroquímica de carbono polimérico vítreo obtido em diversas
temperaturas de síntese”

Laura Santos Novais
Orientador: Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como
parte das exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área: **Química**.

Ribeirão Preto- SP
2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Novais, Laura Santos

Caracterização eletroquímica de carbono polimérico vítreo obtido em diversas temperaturas de síntese. Ribeirão Preto, 2013.

98p.: il.; 30cm

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira

1. Carbono polimérico vítreo. 2. Tratamento térmico. 3. Caracterização eletroquímica. 4. Estrutura – propriedade físico-química.

*Primeiramente, agradeço a Deus
por me iluminar e abençoar nessa caminhada.*

*Agradeço a minha família e em especial meu pai Valério, minha
mãe Nádia e meu irmão Augusto, além do meu namorado e companheiro
Felipe pelo suporte, carinho e apoio que sempre me proporcionaram.*

*Agradeço ao professor Herenilton por ter
me concedido a oportunidade de cursar o mestrado,
pelo conhecimento e conselhos concedidos, além do apoio e palavras
amigas nos momentos difíceis.*

Agradecimentos

Ao departamento de química da FFCLRP-USP pela oportunidade de executar esse trabalho bem como desfrutar de todas as suas instalações durante esse tempo.

Ao Lorivaldo e Ivana, agradeço pelo ótimo trabalho, atenção e disponibilidade. Sem a ajuda de vocês não teria conseguido obter os resultados desse trabalho.

Aos amigos João Paulo, Greice, Jane, Wesley e Marcella, o meu muito obrigado pelos dias de convivência, pelas brincadeiras e conselhos nesses dois anos apesar de alguns de vocês já terem seguido outros caminhos.

Agradeço ao CNPQ pelo suporte financeiro indispensável para que eu pudesse me dedicar integralmente ao mestrado e à pesquisa durante esses dois anos de mestrado.

Abreviaturas

I_{pc} – Corrente de pico catódico

I_{pa} – Corrente de pico anódico

k° - Coeficiente de transferência de massa

S.C.E – Saturated calomel electrode (Eletrodo saturado de calomelano)

D – Coeficiente de difusão

m_t – Coeficiente de transferência de massa

Cd – Capacitância diferencial do eletrodo

CPV – Carbono polimérico vítreo

ppm – Partes por milhão

PAN – Poliacrilonitrila

CVD – Chemical vapor deposition (Deposição por vapor químico)

La – Tamanho do cristalito

Lc – Altura do empilhamento dos planos basais de carbono

CG – Glassy carbon (Carbono Vítreo)

RVC – Reticulated vitreous carbon (Carbono vítreo reticulado)

PG – Pyrolytic graphite (Grafite pirolítico)

HOPG – Highly ordered pyrolytic graphite (Grafite pirolítico altamente ordenado)

TT – Tratamento térmico

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy (Espectroscopia fotoelétrica de raio-X)

STM – Scanning tunneling microscopy (Microscopia de tunelamento)

E° - Potencial formal

ΔE_p – Variação do potencial de pico

AFM – Atomic force microscopy (Microscopia de força atômica)

R_z – Profundidade máxima da rugosidade

R_a – Média aritmética da rugosidade

DRX – Difração de raios X

Índice Analítico

I. Introdução	1
I.1. Carbono	1
I.1.a. Carbono e suas formas alotrópicas	3
I.1.b. Carbono vítreo: sua importância e aplicação	6
I.1.c. Propriedades físico-químicas e superfície do compostos de carbono	20
I.1.d. Eletrodos de carbono: efeitos estruturais na cinética de transferência eletrônica	32
I.2. Magnetos Moleculares	38
II. Objetivos	40
III. Parte Experimental	41
III.1. Reagentes	41
III.2. Métodos Experimentais	41
III.2.a. Síntese da Resina	41
III.2.b. Obtenção dos eletrodos	42
III.2.c. Síntese do eletrodo modificado com íon Fe	43
III.3. Métodos de Caracterização	44
III.3.1. Caracterização eletroquímica do eletrodo sintetizado em diversas temperaturas	44
III.3.2. Microscopia de força atômica (AFM)	46
III.3.3. Absorção Atômica	46
III.3.4. Difração de Raios X	46
IV. Resultados e Discussão	47
IV.1. CPV sintetizado em diferentes temperaturas	47
IV.1.1. Resina	47
IV.1.2. Obtenção dos eletrodos	47
IV.1.3. Caracterização eletroquímica	49
IV.1.4. Caracterização morfológica e estrutural	86
IV.2. CPV modificado com íons Fe	89
IV.2.1. Síntese	89
IV.2.2. Caracterização morfológica e estrutural	91
IV.2.2.a. Absorção Atômica	91
V. Conclusão	94
VI. Referências	96

Índice de Figuras

Figura 1. Representação da ligação covalente sp^3 (estrutura do diamante) [1].	4
Figura 2. Esquema tridimensional da estrutura do grafite [1].	6
Figura 3. Esquema da hibridização sp^2 da estrutura de grafite mostrando as ligações sigma e os elétrons livres 2p (Adaptada da ref.[1]).	6
Figura 4. Modelo estrutural para a rede de pilhas de fita no carbono vítreo [6].	14
Figura 5. Mecanismo proposto da carbonização do álcool furfuril [1].	16
Figura 6. Peso perdido da resina fenólica durante a carbonização (Adaptada da ref.[1]).	16
Figura 7. Estrutura de poro-aberto do carbono vítreo reticulado (Adaptada da ref.[1]).	19
Figura 8. Possíveis grupos funcionais contendo oxigênio que podem estar presente na superfície do carbono (Adaptada da ref.[14]).	22
Figura 9. O efeito da temperatura no tratamento térmico na resistividade elétrica (ρ) de carbono polimérico (Adaptada da ref.[16]).	29
Figura 10. Variação da resistividade elétrica (ρ) do carbono polimérico com a razão de hidrogênio (Adaptada da ref.[16]).	30
Figura 11. Efeito do tratamento térmico no espectro de Raman do carbono vítreo [14].	34
Figura 12. Várias formas de acoplamento no radical benzil, em função da orientação de molécula (Adaptada da ref.[18]).	39
Figura 13. Eletrodo de CPV usado como eletrodo de trabalho.	49
Figura 14. Intervalo de potencial usável para eletrodo de carbono vítreo em vários ácidos consideráveis [9].	50
Figura 15. Voltamogramas em solução de KCl 1 mol/L com velocidades de varredura de 5,10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e).	52
Figura 16. Voltamogramas em solução de NaOH 1 mol/L com velocidades de varredura de 5,10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e).	53
Figura 17. Voltamogramas em solução de H_2SO_4 1 mol/L com velocidades de varredura de 5,10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e).	54
Figura 18. Voltamogramas em solução de HNO_3 1 mol/L com velocidades de varredura de 5,10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e).	55

Figura 19. Voltamogramas em solução de LiClO_4 1 mol/L com velocidades de varredura de 5,10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1650°C d).....	56
Figura 20. Voltamogramas em eletrólitos de suporte variando o cátion com velocidade de varredura de 50 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a)KCl, b)LiCl, c)NaCl, d) NH_4Cl	57
Figura 21. Voltamogramas em eletrólitos de suporte variando o ânion com velocidade de varredura de 50 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a)KCl, b) KBr, c)KI.	58
Figura 22. Voltamogramas em solução de KCl 1 mol/L com velocidades de varredura de 50 mV/s, variando o tempo de oxidação em 2,0V para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d) e 1650°C e).	59
Figura 23. Voltamogramas em solução de 10 mmol/L de ferricianeto de potássio em 1 mol/L de KCl com velocidades de varredura de 5,10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e), Eletrodo Comercial f).	63
Figura 24. Voltamogramas em solução de 10 mmol/L de ferroceno em 1 mol/L de LiClO_4 em acetonitrila com velocidades de varredura de 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e), Eletrodo Comercial f).....	64
Figura 25. Gráfico de corrente de pico por raiz quadrada da velocidade de varredura para os eletrodos tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e) e Eletrodo Comercial f) em ferricianeto 10mM.	71
Figura 26. Gráfico de corrente de pico por raiz quadrada da velocidade de varredura para os eletrodos tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e) e Eletrodo comercial f) em solução de ferroceno 10mM.	72
Figura 27. AFM do carbono polimérico vítreo tratado termicamente até 750°C e os parâmetros rugosidades da amostra.	87
Figura 28. AFM do carbono polimérico vítreo tratado termicamente até 950°C e os parâmetros rugosidades da amostra.	87
Figura 29. AFM do carbono polimérico vítreo tratado termicamente até 1100°C e os parâmetros rugosidades da amostra.	88
Figura 30. AFM do carbono polimérico vítreo tratado termicamente até 1300°C e os parâmetros rugosidades da amostra.	88
Figura 31. AFM do carbono polimérico vítreo tratado termicamente até 1650°C e os parâmetros rugosidades da amostra.	88
Figura 32. Gráfico dos padrões usados na quantificação do ferro a) e dos padrões mais CPV + Fe^{3+} b) mostrando que a concentração de ferro permanece constante.	92
Figura 33. Difratoograma das amostras com diferentes concentrações de ferro, 2,5% a), 5,0% b), 10,0% c) e 15,0% d).	93

Índice de Tabelas

Tabela I. Cronologia do Carbono (Adaptada da ref. [1]).	2
Tabela II. Hibridização do carbono, Energia de Ligação e Comprimento para os diferentes tipos de ligações (Adaptada da ref.[1]).	5
Tabela III. Propriedades Físicas e Mecânicas do Carbono Vítreo e Outros Materiais de Carbono a 25°C (Adaptada da ref.[1]).	18
Tabela IV. k° calculado para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em carbono vítreo polido (Adaptada da ref.[14]).	36
Tabela V. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 750°C em ferricianeto.	65
Tabela VI. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 950°C em ferricianeto.	65
Tabela VII. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1100°C em ferricianeto.	66
Tabela VIII. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1300°C em ferricianeto.	66
Tabela IX. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1650°C em ferricianeto.	67
Tabela X. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo comercial em ferricianeto.....	67
Tabela XI. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 750°C em ferroceno.	68
Tabela XII. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 950°C em ferroceno.	68
Tabela XIII. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1100°C em ferroceno.	69
Tabela XIV. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1300°C em ferroceno.	69
Tabela XV. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1650°C em ferroceno.	70
Tabela XVI. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo comercial em ferroceno.	70
Tabela XVII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 750°C em ferricianeto.	76
Tabela XVIII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 950°C em ferricianeto.	76

Tabela XIX. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1100°C em ferricianeto.	77
Tabela XX. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1300°C em ferricianeto.	77
Tabela XXI. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1650°C em ferricianeto.	78
Tabela XXII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo comercial em ferricianeto.	78
Tabela XXIII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 750°C em ferroceno.	79
Tabela XXIV. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 950°C em ferroceno.	79
Tabela XXV. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1100°C em ferroceno.	80
Tabela XXVI. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1300°C em ferroceno.	80
Tabela XXVII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1650°C em ferroceno.	81
Tabela XXVIII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo comercial em ferroceno.	81
Tabela XXIX. Parâmetros cinéticos comparativos para os eletrodos tratados termicamente de 750 a 1650°C a 10 mV.s ⁻¹	82
Tabela XXX. Parâmetros cinéticos comparativos para os eletrodos tratados termicamente de 750 a 1650°C a 100 mV.s ⁻¹	83
Tabela XXXI. Capacitância diferencial calculada para todos os eletrodos no sistema ferricianeto.	85
Tabela XXXII. Capacitância diferencial calculada para todos os eletrodos em ferroceno.	85
Tabela XXXIII. 1º síntese das amostras com várias concentrações de ferro.	90
Tabela XXXIV. 2º síntese das amostras com várias concentrações de ferro.	90
Tabela XXXV. 3º síntese das amostras com várias concentrações de ferro.	90
Tabela XXXVI. Quantidade de ferro presente nas amostras.	91
Tabela XXXVII. Concentração de ferro nas amostras depois da calcinação.	91

Resumo

Entre os vários tipos de eletrodos de carbono, carbono polimérico vítreo obtido a partir de resina fenólica é particularmente atraente como material de eletrodo, devido à sua estabilidade térmica, robustez, resistência mecânica, condutividade elétrica e grande variedade potencial. Neste contexto, as propriedades eletroquímicas poliméricas de monolitos de carbono vítreo foram investigados em função de diferentes temperaturas de síntese (750 ° C, 950 ° C, 1100 ° C, 1300 ° C e 1650 ° C). Os sólidos foram obtidos utilizando resina fenólica previamente sintetizada, e depois da etapa de reticulação inicial a 60°C foram submetidos a um aquecimento de até 1650°C em atmosfera de nitrogênio. Posteriormente foram confeccionados eletrodos utilizando para isto um molde de teflon e para o contato elétrico feltro de carbono. A influência do tratamento térmico (750, 950, 1100, 1300 e 1650°C) na estrutura do carbono polimérico vítreo foi investigada e correlacionada com os parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de voltametria cíclica. Além disso, foi investigado como os grupos de superfície afetam os parâmetros cinéticos, tais como os coeficientes de massa e de transferência eletrônica, como também o coeficiente de difusão. De um ponto de vista geral, defeitos são removidos com o aumento da temperatura, como é verificado pela microscopia de força atômica, bem como a condutividade elétrica aumenta com o tratamento térmico. Em adição a isto, o comportamento eletroquímico usando tanto o sistema $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ quanto o Ferroceno é bastante similar ao eletrodo comercial de carbono vítreo. Para aplicações voltamétricas, amostras de carbono vítreo tratadas termicamente a 1300 e 1650°C são os mais apropriados, pois as correntes de fundo dos eletrólitos são os mais baixos em toda a faixa potencial. Num conjunto de experiências exploratórias, é descrita a síntese e as propriedades magnéticas de um novo composto óxido de ferro / carbono vítreo polimérico formado por meio de um aquecimento cuidadoso de uma matriz de resina

polimérica de fenol-formaldeído pré-moldada com íon ferro disperso em resina - ácido cítrico - polietileno-glicol em atmosfera de nitrogênio.

Abstract

Among several kinds of carbon electrodes, phenolic resin based polymeric glassy carbon is particularly attractive as electrode material due to its thermal stability, robustness, mechanical strength, electrical conductivity and large potential range. In this context, electrochemical properties of polymeric glassy carbon monoliths were investigated in function of different synthesis temperatures (750 °C, 950 °C, 1100 °C, 1300 °C, and 1650 °C). The solids were obtained using phenolic resin previously synthesized and, after initial curing step at 60 °C, the samples were thermally treated up to 1650 °C in nitrogen atmosphere. Afterwards, homemade electrodes were confectioned with Teflon mold, and felt carbon was used for electric contact. The influence of high temperature treatment (750 °C, 950 °C, 1100 °C, 1300 °C, and 1650 °C) on polymeric glassy carbon structure was investigated and correlated to electrochemical parameters obtained from cyclic voltammetry technique. Besides, it was investigated how the surface organic groups affect the kinetic parameters such as both electronic and mass transfer coefficients as well as diffusion coefficient. From a general point of view, defects are removed with temperature increase as verified by atomic force microscopy, as well as the electrical conductivity rises with thermal treatment. In addition to that, the electrochemical behavior by using both $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$ and ferrocene systems is quite similar to commercial glassy carbon. For voltammetric application, glassy carbon samples heat-treated to 1300 °C and 1650 °C are the most appropriate due to the electrolyte background currents are lower over potential range. In a set of exploratory experiments, it is described the synthesis and magnetic properties of a new iron oxide/polymeric glassy carbon composite formed by means of a carefully heating of a premodelled polymeric phenol-formaldehyde resin matrix with iron ion dispersed in a citric acid-polyethylene glycol resin in a nitrogen atmosphere.

I. Introdução

I.1. Carbono

A palavra carbono é derivada do Latin “carbo”, no qual para os Romanos significava carvão. A partir do carbono, vêm fortes fibras, um dos melhores lubrificantes (grafite), o material cristalino mais forte e mais duro (diamante), um produto essencialmente não cristalino (carbono vítreo), um dos melhores adsorventes de gases (carvão ativado), e um dos melhores bloqueadores de gás hélio (carbono vítreo), além desses, novos materiais como o fulereno.

Estes materiais muito diversos, com diferenças tão grandes nas propriedades, têm todos o mesmo constituinte, o elemento carbono. O carbono forma os mais variados materiais que são conhecidos como alótropos. Eles são compostos unicamente de carbono, mas possuem diferentes estruturas físicas e possuem diferentes nomes: grafite, diamantes, fulereno e outros [1].

Para esclarecer a terminologia, é necessário definir o que significa carbono e estes alótropos. Quando se usa somente o termo “carbono” deve-se referir somente ao elemento. Para descrever um material de carbono o termo é usado com um qualificador tal como fibra de carbono, carbono pirolítico, carbono vítreo e outros.

O elemento carbono é o constituinte básico de toda matéria orgânica e o elemento chave dos compostos que formam a grande e muito complexa química orgânica.

O elemento carbono é largamente distribuído na natureza. Encontra-se na crosta terrestre na proporção de 180 ppm, a maior parte em forma de compostos. Muitos desses compostos naturais são essenciais para a produção de materiais de carbono

sintético e incluem vários carvões, hidrocarbonetos complexos (petróleo, alcatrão e asfalto) e os hidrocarbonetos gasosos (metano e outros). Apenas o diamante e o grafite são encontrados na terra como minerais.

O elemento carbono é detectado em abundância no universo, no sol, estrelas, cometas, e na atmosfera dos planetas. É o quarto elemento mais abundante do sistema solar, depois do hidrogênio, hélio e oxigênio e é encontrado na maior parte em forma de hidrocarbonetos e outros compostos. Alótropos de carbono como o diamante têm sido descobertos em alguns meteoritos.

O carbono foi um elemento descoberto na pré-história como carvão e até hoje novas formas de materiais de carbono são descobertos [1]. A cronologia do uso e do desenvolvimento dos materiais de carbono é mostrada na tabela I.

Tabela I. Cronologia do Carbono (Adaptada da ref. [1]).

Primeiros lápis	1600's
Descoberta do carbono na composição do diamante	1797
Primeiro eletrodo de carbono para arco elétrico	1800
Grafite reconhecido como carbono polimorfo	1855
Primeiro filamento de carbono	1879
Deposição de vapor química (CVD) em carbono patenteado	1880
Produção do primeiro grafite moldado	1896
Datação por carbono com isótopo ^{14}C	1946
Produção industrial de grafite pirolítico	1950's
Produção de fibras de carbono de rayon	1950's
Desenvolvimento e produção de carbono vítreo	1960's

Desenvolvimento de fibras PAN com base em carbono	1960's
Desenvolvimento de fibras de carbono baseada em campo	Depois de 1960's
Descoberta da síntese de diamante de baixa pressão	1970's
Produção da síntese de diamante adequada para joias	1985
Desenvolvimento de carbono diamante (DLC)	1980's
Descoberta de moléculas de fulereno	Depois de 1980's
Produção industrial de diamante CVD	1992

Na indústria o carbono tem um papel importantíssimo. Nos últimos anos, três das mais importantes descobertas no campo de materiais são relacionados com o carbono: fibras de carbono, síntese de diamante a baixa pressão e mais recentemente, moléculas de fulerenos [1].

Materiais a base de carbono são usados industrialmente como adsorventes devido a sua superfície hidrofóbica, elevada área superficial e boa estabilidade térmica [2]. Também podem ser usados como armazenador de gás, membrana de separação, suporte catalítico, eletrodos, em células combustíveis e como dupla camada em capacitores. Todas essas aplicações citadas são direta ou indiretamente relacionadas com a elevada área superficial, volume dos poros, estabilidade mecânica e baixo preço [1].

I.1.a. Carbono e suas formas alotrópicas

Os alótropos de carbono podem formar estruturas cristalinas ou moleculares. E, a capacidade do elemento em se combinar para formar alótropos é característica dos elementos da quarta coluna da tabela periódica, silício, germânio e estanho, além do

oxigênio, enxofre e fósforo, porém o carbono é o que possui mais variedades e números de alótropos.

As propriedades dos alótropos de carbono podem variar grandemente. Por exemplo, o diamante é um material duro, enquanto o grafite é mole. Diamante é transparente no espectro visível, já o grafite é opaco, diamante é um isolante elétrico enquanto o grafite é um condutor, e fulerenos são diferentes das outras duas formas. Esses materiais são feitos do mesmo elemento, o que difere um dos outros são os arranjos na sua estrutura atômica [1].

As características e propriedades dos átomos de carbono variam com a forma com que esses átomos se ligam para formar cada alótropo de carbono. O diamante, por exemplo, tem hibridização sp^3 , ou seja, possui simetria tetraédrica onde o átomo de carbono é ligado a outros 4 átomos de carbono, e as 4 ligações possuem o mesmo comprimento, essas ligações tem forte caráter covalente. De um ponto de vista geométrico, o núcleo de carbono pode ser considerado como centro do cubo com cada um dos quatro orbitais indicando para 4 cantos alternados do cubo. Essa estrutura é a base para a estrutura do diamante, como mostrado na figura 1 [1].

Figura 1. Representação da ligação covalente sp^3 (estrutura do diamante) [1].

Enquanto o orbital sp^3 é a chave para o diamante e compostos alifáticos, o orbital sp^2 (ou trigonal) é à base de toda estrutura gráfica e compostos aromáticos. A diferença entre os diversos tipos de ligação é mostrada na tabela II.

Tabela II. Hibridização do carbono, Energia de Ligação e Comprimento para os diferentes tipos de ligações (Adaptada da ref.[1]).

Ligação	Tipo	Energia de ligação aproximada*		Comprimento
	Hibridização	KJ/mol	Kcal/mol	Ligação (nm)
C-C	sp^3	370	88	0,154
C=C	sp^2	680	162	0,13
C≡C	Sp	890	213	0,12
C-H	sp^3	435	104	0,109
C-Cl	sp^3	340	81	0,18
C-N	sp^3	305	73	0,15
C-O	sp^3	360	86	0,14
*energia requerida para quebrar um mol de ligações				

Como a ligação sp^3 , a ligação sp^2 é covalente. Cada carbono hibridizado sp^2 é combinado com três outros átomos hibridizados sp^2 para formar uma série de estrutura hexagonal todos localizados em planos paralelos, como mostrado na figura 2 [1].

Figura 2. Esquema tridimensional da estrutura do grafite [1].

Na estrutura sp^2 como a do grafite, os elétrons deslocalizados podem mover prontamente de um lado da camada do plano para outra, mas não podem mover facilmente de uma camada para outra (figura 3). Assim, o grafite é anisotrópico. Outros materiais como o carbono amorfo também possuem estrutura sp^2 [1].

Figura 3. Esquema da hibridização sp^2 da estrutura de grafite mostrando as ligações sigma e os elétrons livres 2p (Adaptada da ref.[1]).

I.1.b. Carbono vítreo: sua importância e aplicação

Em 1961, Davdison H.W sintetizou um carbono impermeável a gás, nomeado de carbono-celulose, formado por centrifugação de uma suspensão de celulose em água, seguida por calcinação. Isso deu início à síntese do material com outras substâncias e usando métodos diferentes para formar carbonos impermeáveis, e chamou-se de

carbono vítreo, este novo material possui distribuição de poros e tamanho diferentes dos poros apresentado pelo grafite e apresenta dependência com a temperatura [3].

Logo depois da sua descoberta, este material foi testado como material para cadinho em preparação de semicondutores e crescimento de cristal. Este material era preparado em laboratório por degradação térmica de certos polímeros orgânicos em atmosfera neutra e já sabiam que suas propriedades dependiam do polímero orgânico utilizado como precursor e do tratamento térmico, mas no geral eles tinham uma aparência como vidro e possuíam estrutura turbostrática com o tamanho do cristalito muito pequeno ($L_a \sim 55\text{\AA}$ e $L_c \sim 15\text{\AA}$ para amostras tratadas a 2000°C). Para ser aplicado em materiais semicondutores sua temperatura de tratamento térmico ideal é em torno de 1800°C . A condutividade térmica do carbono vítreo é menor que 1 décimo da condutividade típica de eletrodos de grafite, e a condutividade elétrica menor, mas satisfatória. São notavelmente resistentes ao ataque químico por uma variedade de materiais corrosivos. Essas propriedades fizeram este novo material de carbono ter aplicações melhores em analítica do que o grafite, material que era utilizado até então [4].

Seguindo o estudo de propriedades do carbono vítreo, medidas termoelétricas foram realizadas em um carbono extremamente duro, e quando o carbono vítreo é combinado com um carbono mole obtém um material com excelente poder termoelétrico [5].

Em 1964, Noda e Inagaki investigaram a estrutura do carbono vítreo com relação a 3 diferentes temperaturas de tratamento térmico, 500 , 1500 e 3000°C para dois grupos de carbono vítreo, através de técnicas de difração de raios X e propuseram um modelo estrutural do carbono vítreo. Eles observaram que o espaçamento entre as camadas, d , e o teor de carbono desorganizado diminuía com o tratamento térmico, já

o tamanho do cristalito, L_a , aumentava para os dois grupos considerados. Sobre a estrutura do carbono, eles concluíram que o carbono vítreo era principalmente composto de dois tipos de átomos de carbono, um tendo uma relação tetraédrica com seus vizinhos, como diamante, e o outro tendo uma relação trigonal como o grafite. Com este estudo, eles propuseram que os átomos de carbono tetraédricos formavam a principal parte da ligação no qual ligava com os carbonos trigonais de forma aleatória. A estrutura mostrou um pouco diferente entre os dois grupos, o que provavelmente estaria relacionado com o modo de produção do carbono vítreo que causa defeitos na sua estrutura [6].

No mesmo ano, Furukawa propôs um modelo estrutural diferente, uma rede tridimensional irregular com uma configuração de átomos de carbono sem assumir uma estrutura significativa como a do grafite [6].

Noda e Inagaki baseado nos estudos de Noda e Bundy, que fundiram carbono em altas temperaturas, por volta de 4000 K e alta pressão a fim de comparar os parâmetros de rede destes com o grafite, fizeram o mesmo estudo utilizando agora carbono vítreo. Hastes de carbono vítreo com 4 mm de diâmetro, no qual foi previamente tratado a 2000°C foi fundido pela passagem de corrente elétrica diretamente através dele em argônio sobre pressão superior a 110 atm. A fusão do carbono geralmente ocorre na parte central da haste. Com os outros tipos de carbono, a fusão formou uma bola com uma cavidade tipo cratera, já a fusão do carbono vítreo começou na parte interior da haste e fez a massa fundida de um eixo fino formar ao longo do eixo axial da haste. O carbono fundido foi mole e de lustre metálico. A constante de rede, c_0 , foi 6,748Å, próximas ao do grafite. A grafitização, ou seja, a tendência de formar planos grafíticos desta parte foi promovida pela presença de uma mínima quantidade de oxigênio misturada da fase gasosa ambiente do argônio. A parte

do meio do material continuou dura, apresentando características de carbono vítreo mesmo depois da fusão, assim o carbono vítreo não perde as características mesmo em temperaturas muito próximas ao do ponto de fusão [7].

Em 1965 Kotlensky e Martens, investigando a estrutura do carbono, mediram propriedades de tensão para dois tipos de carbono vítreo produzidos por Tokai Manufacturing Co, CG20 (tratado termicamente até 2000 °C) e CG30 (tratado termicamente até 3000 °C), da temperatura ambiente até a temperatura de 2900 °C. A força de tração obtida para os dois eletrodos não apresentaram diferença significativa. A tensão aumenta até 2500 °C onde atinge um máximo e depois diminui até 2900 °C. Sobre a tensão, carbono vítreo é mais forte do que o grafite, mas não tão forte quando o carbono pirolítico. A tensão aumenta com a temperatura devido ao aumento na ductabilidade e fluxo plástico seguido de alívio de regiões com concentração de stress. Já no parâmetro de elongação da fratura, que atinge um máximo em 2700 °C o CG 20 é notavelmente melhor do que o CG 30. Nenhuma anisotropia no quesito tensão é esperada para o carbono vítreo [8].

No mesmo ano, Zittel e Miller usaram o carbono vítreo como eletrodo em voltametria. Para tais estudos, o eletrodo foi fabricado moldando o carbono vítreo dentro de uma haste de epóxi com um tubo central para permitir o contato com o Hg. Apesar da sua aparição para o mundo em 1962 por Sato e Yamada, os pesquisadores demoraram a utilizar o carbono vítreo como eletrodo, pois estavam estudando o carbono pirolítico para tal aplicação, porém o carbono vítreo tem uma razão mais isotrópica do que anisotrópica, ao contrário do pirolítico, o que favorece seu uso. Eles estudaram o efeito de vários ácidos minerais sobre o eletrodo de carbono vítreo para determinar o potencial de uso do eletrodo, e concluíram que seu uso não é influenciado pelo pH do meio. E pelo cálculo de que relaciona área, corrente e difusão, concluíram que o

eletrodo de carbono vítreo era ativo na superfície. Assim, mostraram o uso deste novo material na área eletroquímica, por possuir diversas vantagens como as já citadas, além de não precisar de tratamento durante seus usos sucessivos devido a sua impermeabilidade e apesar de exigir um pré-tratamento minucioso é mais vantajoso do que os eletrodos de grafite e pirolítico [9].

Depois de Zittel e Miller, outras pesquisas utilizaram eletrodo de carbono vítreo para fins eletroquímicos. E, em 1969, foi utilizado também como eletrodo em potencial coulométrico controlado por Pollock e Vasquez [10].

Em 1967 Fishbach investigou outra propriedade do carbono que poderia dar indicativos da sua estrutura, a suscetibilidade magnética. O carbono é um material diamagnético, por isso é interessante seu estudo em relação as suas propriedades magnéticas e a relação destas com o tratamento térmico e microestrutura. O estudo foi feito utilizando os eletrodos GC20 e GC30 produzidos pela Tokai Manufacturing Co. A suscetibilidade magnética das amostras foi diamagnética e independente da força do campo magnético. Entretanto a suscetibilidade do GC20 se torna mais diamagnética com o aumento do campo de força. Com exceção de uma amostra testada que estava contaminada com ferro e apresentou paramagnetismo. As propriedades de GC não variam com a temperatura, porém para o eletrodo GC20 o tratamento térmico causa progressivas mudanças na estrutura e na suscetibilidade. E a deformação elástica causa uma pronunciada mudança na anisotropia da suscetibilidade. A suscetibilidade diamagnética total de carbono grafitizável aumenta com o aumento aparente do diâmetro do cristalito L_a , o que não se entendia muito bem por não ter esclarecido totalmente a estrutura do carbono vítreo [11].

Em 1968, Noda, Yamada e Inagaki concluíram o estudo que estava sendo feito até então sobre a estrutura do carbono vítreo. O carbono vítreo possui uma resistividade

elétrica de mesma ordem que um material de carbono regular e a condutividade térmica é relativamente alta quando comparada com materiais comuns de cerâmica. Noda e Inagaki acreditavam que a estrutura do carbono vítreo era composta de átomos de carbono trigonais e tetraédricos e análises de DRX deram muito próximas a da estrutura turbostrática, o que foi deduzido da estrutura de carbono vítreo que átomos de carbono trigonal fazem pequenos domínios de duas dimensões arranjados como grafites e que estes domínios são ligados por ligações tetraédricas, enquanto átomos de carbono tetraédricos não fazem nenhum arranjo regular [12].

Furukawa compôs um modelo tridimensional de configuração em rede irregular na qual contem todos os tipos de ligações C-C, isto é, tetraédrica, dupla planar, tripla linear e também ligações conjugadas C=C. Neste modelo não tem repetição de anéis hexagonais de átomos de carbono trigonais mais que três. De acordo com Noda e Inagaki o conteúdo de átomos de carbono trigonal aumenta e então o conteúdo de átomos de carbono tetraédrico diminui com o aumento do tratamento térmico e a banda de difração (00l) se torna mais estreita com o tratamento térmico. Essas mudanças podem ser devido ao aumento do tamanho dos domínios de átomos de carbono trigonal [12].

Takahashi e Westrum mediram o calor específico do carbono vítreo o qual foi tratado termicamente a 3000°C, por calorimetria adiabática de 6 a 350°K e encontrado uma dependência com o quadrado da temperatura. Este resultado sugere que o carbono vítreo consiste principalmente de uma rede bidimensional, assim o modelo de Furukawa não é harmônico com esta sugestão [12].

Kakinoki propôs um modelo no qual consiste de dois tipos de domínios, no qual são respectivamente composto de átomos de carbono tetraédricos e trigonais e ligado aos domínios vizinhos por ponte de oxigênio. Neste modelo a ponte de oxigênio é

responsável pela baixa densidade do carbono vítreo e pelo fato que o carbono é duramente grafitizável em temperaturas tão altas quanto 3000 °C. A quantidade de oxigênio diminui de acordo com o aumento da temperatura, de 1,2 para 0,3 para 0,2 % em respectivamente 900, 1200 e a cima de 1300 até 3000 °C. Carbono vítreo tratado termicamente em 600-700 °C tem o máximo de porosidade aparente (10-11 %) e absorve umidade quase 10 % por peso. Posteriormente, Yamada, Fitzer e Schafer confirmaram que o valor de oxigênio presente não era tão alto e sim em torno de 5-6 %, com isso o modelo de Kakinoki se tornou Inapropriado [12].

Ergun e Tienssu apontaram que o estudo de difração de raios X para verificar a presença de estruturas como diamante em carbonos amorfos, mas outras propriedades como dureza, densidade, propriedades eletrônicas, grafitizabilidade, etc, devem ser consideradas. Assim a estrutura proposta por Nagaki e Noda é o modelo mais provável par a estrutura do carbono vítreo. Outros tipos de ligação podem contribuir para a ligação das camadas como grafite, mas não é uma regra. Pequenas camadas como grafite ligadas por ligação C-C tridimensionais sem alguma ordem faz o corpo de carbono continuo e de baixa densidade no qual é isotrópico e homogênea ao longo do alcance da ordenação. As propriedades características do carbono vítreo, tais como alta força, alta dureza, impermeabilidade, etc são mais devido ao grande conteúdo de átomos de carbono ligados como camadas de grafite sucessivamente em um arranjo tridimensional sem nenhuma ordem. O alto conteúdo de átomos de carbono ligados é também a principal razão pra a não grafitização do carbono vítreo [12].

Em 1969, Fitzer, Schaefer e Yamada estudaram a formação do carbono vítreo a partir de materiais diferentes sintetizados em seu laboratório, álcool polifurfuril, resina fenólica e a misturas destes. Todas as resinas possuem comportamentos diferentes, como encolhimento, peso perdido com o tratamento térmico, entre outras, porém a

densidade final é independente da composição química do material inicial embora a densidade das resinas precursoras sejam diferentes uma das outras. A densidade se torna independente da resina utilizada a partir de 500 °C. Outras propriedades também são independentes do material utilizado como precursor tal como, o volume dos poros, área superficial e a água adsorvida e todos apresentam um máximo em 700 °C. O estudo mostra também que o tamanho do poro é dependente do tratamento térmico, de 700 a 1200 °C o poro apresenta 25 Å de diâmetro e a partir de 1200 °C aumenta para 35 Å, assim como a quantidade de poro que atinge um máximo em 800 °C e depois diminui, ou seja, o material torna menos impermeável em altas temperaturas. A influência do tratamento térmico na estrutura se dá pelo fato de que a partir de 700°C algumas substâncias como água, monóxido de carbono, metano e hidrogênio são volatilizadas do material carbonáceo contribuindo assim para a diferença na estrutura do material com o tratamento térmico [13].

E, em 1971, Jenkis e kawamura expuseram que o mecanismo de carbonização tem sido analisado por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, dureza, modulo de Young's e resistência a tração. Esses resultados indicam que o principal mecanismo de carbonização é a formação de ligações cruzadas intermoleculares entre grupos hidroxilas no núcleo fenólico e pontes metilênicas conectando ao núcleo fenólico com a eliminação de água entre 350 e 500 °C. Isto produz uma coalescência local na cadeia da molécula e a formação de moléculas com fitas aromáticas. Assim, a estrutura consiste de fitas de moléculas aromáticas longas, estreitas e imperfeitas, no qual são randomicamente orientadas e emaranhadas de uma maneira complicada e com ligações carbono-carbono covalentes e com grande espectro de energias de ligação. Com o aumento da temperatura a partir de 500 °C algumas mudanças começam a aparecer na estrutura como já foi dito, existe um rápido aumento

na dureza e no módulo de Young's e este processo é finalizado em 1500 °C, e em temperaturas maiores de 1500 °C, o módulo e a dureza diminuem e L_a aumenta. Isto se deve ao achatamento e alisamento das fitas e das pilhas de fitas ocasionado pela perda dos grupos químicos em altas temperaturas, entre os limites no qual se tornam mais localizada e definida com o processo de carbonização, o que envolveria a progressiva eliminação de ligações de alta tensão, deixando somente aqueles nos quais são termicamente estáveis com o progressivo aumento da temperatura. Até então a natureza das ligações cruzadas eram desconhecidas. E os resultados permitiram concluir que todos os átomos de carbono estão no estado trigonal depois do tratamento térmico com temperaturas superiores a 1500 °C, assim Jenkins e Kawamura desvendaram a estrutura do carbono polimérico vítreo, mostrada na figura 4 [6], que depois veio a ser confirmado e complementado por Rousseaux e Tchoubarque que fizeram medidas de difração de raios X e estudos por microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 4. Modelo estrutural para a rede de pilhas de fita no carbono vítreo [6].

Para ser um precursor adequado para carbono vítreo, o polímero deve ter as seguintes características: a estrutura da molécula deverá ser ligada tridimensionalmente; a carbonização deve acontecer no estado sólido e o peso molecular e o grau de aromaticidade, isto é, o número de anéis de benzeno, deverá ser alto para prover um

rendimento relativamente alto de carbono. Os precursores orgânicos que são comumente usados em produção ou experimentalmente são: álcool polifurfúril, fenólicos, poliamida, poliacetônitrila, celulose entre outros [1].

O precursor polimérico é frequentemente combinado com outros materiais tais como solvente para obter o molde desejado e característica de carbonização. O composto precursor é aquecido e moldado para forma desejada por processamento plástico padrão, isto é, modelagem por injeção, extrusão ou modelagem por compressão. Assim a carbonização é acompanhada por uma redução no volume da resina.

A parte moldada é carbonizada por pequenas rampas de aquecimento em atmosfera inerte ou redutora, para evitar a carbonização do material. O ciclo típico de aquecimento é: 1-5 °C/min para 800 °C e 5-10 °C/min de 800 a 1000 °C. A taxa de aquecimento é uma função da taxa de difusão dos subprodutos voláteis da pirólise e pode afetar a estrutura do mesmo. O exato mecanismo da carbonização é ainda conjectural, mas está relacionado com o grau de ligações cruzadas do precursor polimérico. O mecanismo proposto para a carbonização do álcool furfuril é mostrado na figura 5. Os compostos voláteis H₂, CO, CO₂, CH₂ e H₂O difundem lentamente para fora e quando 1300 °C é alcançado, o material é praticamente todo carbono [1].

Figura 5. Mecanismo proposto da carbonização do álcool furfúril [1].

O peso perdido resultante da eliminação dos constituintes não-carbono decresce depois que a temperatura alcança $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, como mostrado na figura 6.

Figura 6. Peso perdido da resina fenólica durante a carbonização (Adaptada da ref.[1]).

Depois da carbonização, o material residual é essencialmente todo carbono e, do ponto de vista estrutural, é um carbono vítreo. Uma substância é considerada vítrea quando não tem nenhuma ordem cristalina de longo alcance, isto é, quando o arranjo dos constituintes moleculares é somente poucas vezes o tamanho de cada constituinte.

No caso do carbono vítreo, isto significa cristalitos pequenos e orientados randomicamente (L_c até $\sim 3\text{nm}$). Dentro de cada cristalito, a distância interatômica desvia daquele cristal ideal por mais de 5% no plano basal e entre planos [14].

Tem sido sugerido que a estrutura do carbono vítreo inclui em adição as ligações sp^2 características do grafite, algumas ligações sp^3 características do diamante. Essa possibilidade deverá contribuir para isotropia, a alta força e a dureza do material. Esses dois fatores, rede de fitas e ligações sp^3 , deverão evitar mais o ordenamento, indiferente da temperatura de grafitização.

A baixa densidade do carbono vítreo, aproximadamente $1,5\text{g/cm}^3$ implica em alta porosidade. Já a permeabilidade do material é excepcionalmente baixa, isto significa que os poros são extremamente pequenos. Diâmetros de poros de 0,1 até 0,3 nm são descritos como uma média de 0,25 nm depois de pré-aquecido até 220°C , e 0,35 nm em 3000°C . Esses poros aparentemente resultam de bolhas de gás formadas durante tratamento térmico [14]. Essas estruturas de poros extremamente finos dão ao carbono vítreo a característica de peneira molecular e permitem a absorção de algumas pequenas moléculas [1].

Carbono vítreo pode ser produzido em três tipos básicos no qual tem essencialmente a mesma estrutura, mas diferentes macroestruturas: sólido (ou monolítico), espuma (ou reticulado) e esferas (ou partículas).

a) Carbono Vítreo Sólido

Por causa da estrutura randômica, carbono vítreo tem propriedades que são essencialmente isotrópicas. A baixa densidade e a uniformidade estrutural no qual é geralmente livre de defeitos. Possuem dureza e a força especificamente altas. Essas propriedades, como carbonizadas e depois do tratamento térmico a 3000°C são

resumidos na tabela III. As propriedades mecânicas do carbono vítreo são geralmente altas e a condutividade térmica mais baixa do que as outras formas de carbono [1].

Tabela III. Propriedades Físicas e Mecânicas do Carbono Vítreo e Outros Materiais de Carbono a 25°C (Adaptada da ref.[1]).

Propriedades	Vítreo	Carbono	Grafite Moldado	Grafite Pirolítico
Densidade (g/cm ³)	1,54	1,42	1,72-1,90	2,10-2,24
Força de Flexão (MPa)	210	260	10-100	80-170 (c)
Força de Compressão (MPa)	580	480	65-89	
Modulo Young de Elasticidade (GPa)	35	35	5-10	28-31
Dureza (HV ₁)	340	230	40-100	240-370
Coeficiente de Expansão Térmica (20 -200°C, m/m-Kx10 ⁸)	3,5	2,6	3,2-5,7	0 (ab) 15-25 (c)
Condutividade Térmica (W/m.K)	4,6	6,3	31-159	1-3 (c) 190-390 (ab)
Nota: (ab) = direção ab; (c) = direção c				

As propriedades químicas do carbono vítreo monolítico são bem parecidas com a do grafite, assim o material tem baixa permeabilidade, é essencialmente não poroso e livre de defeitos na superfície e possui baixa impureza e excelente resistência para ataque químico.

b) Carbono Vítreo Reticulado

Carbono vítreo pode ser produzido na forma de espuma de poro aberto (figura 7) conhecido como carbono vítreo reticulado (RVC). Os precursores desses materiais são essencialmente os mesmos polímeros usados para carbono vítreo sólido, exceto que eles são formados antes da carbonização.

Figura 7. Estrutura de poro-aberto do carbono vítreo reticulado (Adaptada da ref.[1]).

Carbono vítreo reticulado é produzido com vários tamanhos de poros, tem baixa densidade e relativamente à mesma distribuição de poro. E, é muito suscetível a oxidação devido a grande área superficial.

Algumas de suas aplicações são seu uso como eletrodo para íon lítio e outros tipos de baterias devido a sua natureza inerte e a sua estrutura de poro aberto, é também utilizado como isolante térmico em altas temperaturas no vácuo ou em atmosfera não oxidante, além de ser utilizados como filtros para partículas de diesel e para a filtração de não carbonetos formando metais fundidos.

c) Carbono Vítreo Particulado

O precursor é um polímero parcialmente polimerizado tal como álcool furfuril, catalisado com ácido sulfônico *p*-tolueno e misturado com acetona para obter a

viscosidade adequada para atomização. Um formador de poro é adicionado o qual pode ser um material orgânico com alto ponto de ebulição ou uma partícula sólida sub-micro. A atomização ocorre em um reator térmico. O tempo de cura é muito breve devido ao pequeno tamanho das partículas ($\sim 45\mu\text{m}$). As microesferas são então tratadas de 530 a $1330\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Carbono vítreo particulado é considerado como suporte catalítico para ferro e outros metais. Outras aplicações incluem enchimentos de baixa densidade para plásticos e isolantes térmicos de alta temperatura.

A habilidade do carbono vítreo em conduzir eletricidade torna possível seu uso na indução de calor na planta de indústria química e equipamento de laboratório. Por causa do material ser impermeável é adequado para a manufatura de tubos de troca de calor que raramente irá escapar e mesmo se isto acontecer sobre certas condições, o depósito pode ser removido quimicamente. O valor da condutividade térmica do material está entre a do vidro ($0,72\text{ W/m.K}$) e do carbono (129 W/m.K), geralmente em torno de 40 W/m.K , transferência de calor pode ser aumentada usando o mais forte material de carbono vítreo com a menor espessura seccional.

Outra aplicabilidade do material é que pode ser utilizado na produção de refletores de lâmpadas de alta intensidade devido as suas propriedades reflexivas do revestimento como em espelho do carbono vítreo. A superfície preta do carbono vítreo é ideal para dissipar calor e somente a mínima superfície polida é necessária [1].

I.1.c. Propriedades físico-químicas e superfície do compostos de carbono

As propriedades físico-químicas do carbono são fortemente influenciadas pela presença de espécies químicas na superfície, isso se dá porque a reatividade dos átomos de carbono com valências não completas nos sítios da borda é maior do que com átomos

de carbono nos planos basais, ou seja, no plano formado pelos hexágonos constituintes da estrutura do carbono.

Vários grupos de superfície contendo oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, halogênio e outros elementos têm sido identificados nos compostos de carbono. Estes elementos são introduzidos na amostra de carbono durante o processo de fabricação devido à presença na matéria-prima, no reator e na água usada durante o processo industrial.

Grafite consiste tipicamente de 90 a 99% do elemento carbono, com oxigênio e hidrogênio como outros maiores constituintes. O conteúdo de enxofre nos compostos de carbono está presente livremente ou combinado, o qual é originário da matéria-prima [15].

Grupos químicos contendo oxigênio são os que mais influenciam as propriedades físico-químicas de um material de carbono quando presentes na sua superfície, isto é, molhabilidade, catálise elétrica e reatividade química. A representação esquemática dos óxidos de superfície presente na superfície do carbono é mostrada na figura 8, e são formados no carbono por oxidação gás-fase com vários agentes oxidantes, como O_2 , N_2O , CO_2 e H_2O , e agentes oxidantes químicos em solução como $KMnO_4$, HNO_3 e $KClO_3$ [15].

Figura 8. Possíveis grupos funcionais contendo oxigênio que podem estar presente na superfície do carbono (Adaptada da ref.[14]).

A adsorção física do oxigênio ocorre a baixas temperaturas, aproximadamente $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. A adsorção irreversível do oxigênio começa a aproximadamente em $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ com a formação de óxidos de superfície, mas a quantidade de oxigênio que é fixada é relativamente baixa, mesmo em temperatura ambiente. A quantidade de óxidos que é formada no carbono aumenta com o aumento da temperatura e o máximo é alcançado de 400 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em altas temperaturas, a quantidade de óxidos gasosos (CO e CO_2) aumenta e a quantidade é convertida na diminuição de óxidos de superfície [15].

Os tipos de óxidos de superfície (ácido, básico e neutro) têm sido estudados, e recebem essa denominação baseado na reatividade com ácidos e bases conhecidos [14]. Os óxidos de superfície ácida são formados quando o carbono é tratado com oxigênio em temperaturas próximas a do ponto de ignição ou pela reação com solução oxidante

em temperatura ambiente. Vários tipos de óxidos de superfície começam a decompor em vácuo em aproximadamente 250 °C. Os óxidos de superfície básica são formados quando a superfície do carbono é liberto de todos os compostos de superfície por aquecimento no vácuo ou atmosfera inerte e estabelece contato com o oxigênio somente depois do resfriamento em baixas temperaturas [15].

A estrutura pirano para superfície básica é uma estrutura conjugada com carbonos aromáticos no plano. Esta estrutura tem um heterocíclico contendo oxigênio no anel com um grupo ativado CH₂ ou CHR, no qual supostamente está presente na superfície de carbonos ativados no ar em altas temperaturas. A pirólise de grupos de superfície básica, ou seja, a quebra desses grupos por altas temperaturas revela que cada sítio contem duas ligações diferentes de átomos de oxigênio, um é volatilizado como CO e CO₂ a 900 °C, e o outro é volatilizado entre 900 e 1200 °C. Os óxidos neutros de superfície são formados por adsorção irreversível de oxigênio em sítios insaturados de carbono. Moléculas de oxigênio que formam ligação

—C—O—O—C— decompõe para CO₂ quando a amostra é levada a altas temperaturas.

A superfície de óxidos neutros é mais estável do que superfície de óxidos ácidos, que começam a se decompor em temperaturas a partir de 500 °C.

O conceito de óxidos de superfície ácida e básica foi sugerido por Steenberg em 1944. Carbonos que são ativados em oxigênio ou ar em baixas temperaturas (aproximadamente 400 °C) e estes oxigênios são adsorvidos em meio alcalino são chamados de carbono L ou carbono de superfície ácida. Carbonos que são ativados a 800 °C e adsorvem em meio ácido, são chamado de carbono H ou carbono de superfície básica. Os carbonos que possuem óxidos de superfície que envolve CO₂ durante tratamento térmico acreditam-se que são os responsáveis pelas propriedades associadas

com carbonos L, e aquelas que envolvem CO são associados com as propriedades dos carbonos H.

Já o hidrogênio está presente na superfície dos materiais de carbono como água quimicamente adsorvida e como parte de carboxila, fenol e grupos hidroquinonas. Hidrogênios são ligados diretamente a átomos de carbono. A razão carbono/hidrogênio (C/H) aumenta quando o carbono é tratado a 1100 °C, no qual é indicativo de dessorção de hidrogênio a altas temperaturas. Devido ao fato de cada átomo de hidrogênio poder se ligar a um elétron móvel, uma pequena fração do peso de hidrogênio pode ter uma grande influência nas propriedades desses materiais. Dois exemplos do efeito de hidrogênio nas propriedades do carbono são: a resistência elétrica de carbono aumenta quase proporcional ao conteúdo de hidrogênio; e a ligações de hidrogênio nos sítios de borda do carbono aparecem para inibir a formação de planos gráfiticos. Para um efeito da superfície heterogênea do grafite, conclui-se que a adsorção de hidrogênio ocorre nos átomos de carbono dos planos de borda o que significa que a adsorção de hidrogênio intersticialmente entre os planos basais do grafite não ocorre [15].

Os compostos de carbono que contém hidrogênio na sua superfície são mais estáveis do que os complexos que contém oxigênio. Materiais de carbono deverão ser tratados termicamente próximos a 1000 °C para dessorver hidrogênio; completa dessorção de hidrogênio requer tratamento térmico da amostra maior que 1200 °C. O estudo de dessorção térmica em carbono revela que a evolução de hidrogênio começa em 700 °C, e a máxima razão de evolução de hidrogênio ocorre entre 1100 e 1200 °C, e que os últimos traços de hidrogênio são removidos a 1600 °C.

A quantidade de grupos químicos contendo nitrogênio na superfície do carbono é geralmente insignificante e é um composto estável para dessorção térmica. A temperatura necessária de tratamento térmico para dessorver o nitrogênio é entre 900 e

1200 °C, no qual desorve mais como nitrogênio livre, com quantidades leves de ácido cianídrico, cianogênio e amônia.

Já grupos contendo o elemento enxofre estão presente na superfície de materiais de carbono de diversas formas, tal como o elemento propriamente dito, sulfatos inorgânicos e compostos organossulfurados. A porção de enxofre que é quimicamente combinada com carbono parece ser inerte, mas o elemento livre pode contribuir para reticulação de enxofre durante vulcanização de compostos de borracha. Em altas temperaturas, o enxofre não é desorvido totalmente.

A reatividade de halogênio para carbono diminui na ordem cloreto > brometo > iodeto, e a estabilidade do correspondente composto carbono-halogênio também varia na mesma ordem. O tratamento de carbono com vapor de halogênio (0 a 100 °C), ou halogênio dissolvido em solução aquosa a temperatura ambiente resulta na fixação de halogênio na forma estável de composto de superfície carbono-halogênio [15].

I.1.c.1 Comportamento elétrico

Materiais poliméricos contendo apenas ligações σ entre átomos de carbono no estado sp^3 são isolantes com condutividade menor que $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Quando ligações π associadas com grupos de átomos de carbono no estado sp^2 estão presentes, elétrons são deslocalizados e são disponíveis como portador de carga [16].

Cristais hidrocarbonetos poliaromáticos orgânicos são semicondutores intrínsecos com condutividades situada entre 10^{-2} e $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e, caracteristicamente, mostra um aumento com a temperatura. Isto é associado com a transferência de elétrons de molécula para molécula termicamente ativada.

Os elétrons π na molécula de cristais de hidrocarbonetos poliaromáticos são deslocalizados dentro da molécula. Como o número de átomos de carbono sp^2 que são

incorporados no sistema é aumentado, os elétrons π tornam-se mais e mais deslocalizados a partir de um átomo de carbono inicial e o potencial de ionização diminui. Em termos da teoria de bandas, a fraca atração intermolecular é associada com bandas estreitas com massa efetiva alta, e consequentemente baixa mobilidade e condutividade. A largura da banda prevista é tão estreita que o caminho livre médio do transportador é menor que o raio intermolecular. Sob essas condições, apenas mecanismos de salto e tunelamento podem ser operados. Cristais de hidrocarbonetos poliaromáticos, portanto, agem como semicondutores, e quando a temperatura é elevada, a condutividade aumenta.

O crescimento de condutividade em coques tem sido estudado em grandes detalhes por causa do interesse comercial na produção de eletrodos grafitizáveis. Como hidrogênio e excesso de hidrocarbonetos de baixo peso molecular são removidos da periferia dos sistemas de anéis condensados, alguns dos elétrons σ dos átomos de carbono periférico são deixados emparelhados. Um elétron π pulará agora da banda π para o estado σ , formando um par de spin. Isto efetivamente remove um elétron de uma banda π e cria uma lacuna na banda preenchida, importante para a condução tipo p. Um grande número de lacunas são criadas na qual conta para um maior aumento na condutividade de $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para $10^{+2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ entre 500 e 1200 °C. Eventualmente, as quantidades de lacunas se tornam tão grande que as bandas π estão tão esgotadas de elétrons que a condução muda de tipo p para tipo n em 900 °C. O intervalo de energia entre a banda π e a banda de condutividade diminui quando a condutividade aumenta, caindo de 0,62 eV para 0,03 eV [16].

A quantidade de portadores diminui com a gradual eliminação de pares de spin, mas, simultaneamente, o caminho livre aumenta como consequência do crescimento no diâmetro da camada. O resultado é uma condutividade constante sobre o tratamento

térmico no intervalo de 1200 a 1700 °C. Concorrentemente, sobre este intervalo, o nível de Fermi aumenta e elétrons começam recarregar a banda π . Eventualmente em 1700 °C a condução muda do tipo n para o tipo p. Como a temperatura é aumentada mais, o número de portador aumenta porque o intervalo de energia se torna desprezível e um número maior de elétrons é aumentado termicamente dentro da banda de condução.

Quando polímeros são pirolisados para formar carbonos poliméricos, o mesmo padrão para coques deve ser seguido no regime de pirólises entre 400 e 1500 °C que é caracterizado por uma enorme queda na resistividade, desta vez de $\sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ para $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Geralmente, a queda na resistividade em temperatura ambiente com temperatura de tratamento térmico (θ) segue uma relação regular na forma:

$$\log_{10}[\log_{10}(\rho/\rho_{\infty})] = -\theta/\theta_c + I$$

Onde, tipicamente, $\rho_{\infty} = 3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $\theta_c = 300 \text{ K}$ e $I = 3,6$

Portanto para trazer ρ para dentro em ordem de magnitude do limite da resistividade, ρ_{∞} , a temperatura de pirólise deverá ser alta, tipicamente, 1080 K.

A quebra de ligações químicas por aquecimento entre 400 e 500°C é caracterizada por um rápido crescimento na concentração de radicais livres, como determinada por ressonância de spin eletrônico. Quando a temperatura aumenta para 700 °C é caracterizada por uma súbita queda na concentração de radical livre, o que pode ser interpretado como significado que átomos de carbono da borda em redes poliméricas são deixados com ligações pendentes quando átomos estranhos são retirados.

Yamaguchi concluiu que o comportamento elétrico do carbono vítreo corresponde ao de carbonos grafitizados tratados termicamente em baixas temperaturas e assim um mecanismo de condução de dois carregadores não é aplicável para carbono vítreo; o nível de Fermi é muito baixo mesmo em carbono recozido a 3200 °C [16].

Yamaguchi mediu o poder termoelétrico do carbono vítreo recozido testando a temperatura até 3000 °C. Ele observou que o poder termoelétrico diminui com o aumento da temperatura acima de 600 °C e muda o sinal para negativo a 2000 °C. Isto indica que o carbono vítreo se torna parcialmente um sistema de condução de dois portadores sobre 600 °C e é eletronicamente similar a grafitação do carbono sobre 2000°C. Yamaguchi reportou diferentes resultados para propriedades elétricas medidas em carbono vítreo poroso, no qual ele considerou que grafitação parcial ocorreu. Neste caso, propriedades elétricas foram mais características do comportamento grafitico.

Resistividade elétrica em temperatura ambiente de carbono vítreo derivada de resina fenólica foi medida por Kawamura (1971) usando um método potenciométrico. A figura 9 mostra a variação da resistividade elétrica com a temperatura do tratamento térmico. A resistividade diminui rapidamente até a temperatura de tratamento de 900 °C e depois disso diminui gradualmente alcançando um valor constante em 1500 °C, cai um pouco na temperatura de tratamento térmico de 2000 °C, como foi reportado por Yamaguchi (1964) e aumenta em 2250 °C. A resistividade diminui gradualmente depois da temperatura de 2250 °C. O aspecto característico é a diminuição acentuada da resistividade durante a pirólise e a surpreendentemente baixa resistividade do carbono resultante, comparada aquele material bem grafitizável com diâmetro cristalino maior que 1000 Å [16].

Figura 9. O efeito da temperatura no tratamento térmico na resistividade elétrica (ρ) de carbono polimérico (Adaptada da ref.[16]).

Estudos de difração de raios X mostram que o carbono resultante do tratamento térmico tem cristalitos muito pequenos, no quais são randomicamente orientados, assim o percurso livre médio dos elétrons deverá ser muito pequeno, sugerindo que a densidade eletrônica é alta.

A densidade de portador de substâncias orgânicas parcialmente carbonizadas, ou seja, a quantidade de vacâncias eletrônicas dessas substâncias orgânicas está intimamente relacionada à proporção de átomos estranhos que serão desorvidos em altas temperaturas liberando assim estas vacâncias. O elemento químico mais resistente ao tratamento térmico é o hidrogênio, assim é importante, portanto investigar a relação entre resistividade elétrica e a quantidade de hidrogênio retida. A razão atômica hidrogênio/carbono diminui significativamente entre 500 e 650 $^{\circ}\text{C}$ como mostra a figura 10. A resistividade elétrica diminui mais rapidamente com a diminuição da razão hidrogênio/carbono na temperatura de tratamento térmico abaixo de 700 $^{\circ}\text{C}$ do que acima. Isto é qualitativamente explicado por assumir que a remoção de hidrogênio deixa radicais livres na periferia da molécula aromática condensada. Esses radicais livres

podem produzir portadores móveis conforme o tipo de reação proposto por Pohl (1962) no qual o átomo de carbono da borda atrai elétrons do átomo de carbono do interior da folha para produzir um íon de borda carregado negativamente e uma lacuna interior instável. Isto resulta em um aumento na quantidade de portadores móveis e leva a uma súbita diminuição na resistividade elétrica. Como o raio entre as moléculas aromáticas condensadas se tornam menor com a liberação da tensão de energia, os radicais livres na borda formam ligações cruzadas entre as moléculas aromáticas. A formação de ligações cruzadas diminui a barreira potencial entre camadas aromáticas, mas não aumenta o número de transportadores móveis [16].

Figura 10. Variação da resistividade elétrica (ρ) do carbono polimérico com a razão de hidrogênio (Adaptada da ref.[16]).

A lenta diminuição da resistividade elétrica com redução na razão hidrogênio/carbono observada na temperatura de pré-tratamento a cima de 700 °C deveria ser relacionada com a diminuição dos carregadores instáveis com a formação de ligações cruzadas intermolecular. E a relação entre diminuição da resistividade com o aumento da temperatura foi primeiramente reportada por Tsuzuku e Saito em 1966 através de um gráfico da resistividade versus o inverso da temperatura absoluta o qual resultou em uma curva não linear [16].

I.1.c.2 Suscetibilidade magnética

O grafite possui uma alta suscetibilidade diamagnética notável e o diamagnetismo é determinado pela concentração de carregadores e a massa efetiva deles. A suscetibilidade magnética de cada sistema aumenta exponencialmente com a diminuição da temperatura, aproximando de um valor limitante característico do zero absoluto.

A suscetibilidade diamagnética é altamente dependente da área superficial aromática média, isto é, do número de átomos de carbonos que contribuem para a camada de grafite. Muito trabalho tem sido feito no diamagnetismo de coques, mas pouca informação está disponível para carbonos poliméricos. O estágio inicial de tratamento térmico em todos os carbonos são caracterizados por baixos valores de suscetibilidade magnética com ambos componentes paramagnéticos e diamagnéticos. Paramagnetismo é mais marcado em carbonos pirolisados em 550 °C (Blayden e Westcott, 1961) e é associado com a acumulação de alta população de elétrons com spins desemparelhados. Isto é associado com dependência positiva de suscetibilidade com a temperatura [16].

O tratamento térmico para temperatura de grafitização causa uma diminuição no componente paramagnético e um aumento na parte diamagnética. Fischbach (1967) mediu a suscetibilidade magnética do carbono vítreo produzido por Tokai Manufacturing Co. na temperatura ambiente como função da força do campo magnético, temperatura de tratamento térmico e deformação elástica de alta temperatura. Ele observou que carbono vítreo mostra suscetibilidade diamagnética no qual é independente da força de campo magnético. A suscetibilidade diamagnética do carbono vítreo aumenta com o aumento no diâmetro de raios X e não alcança um valor constante. Fishbach comparou esses resultados com aqueles de carbono grafitizáveis,

encontrando que a suscetibilidade de carbono vítreo aumenta mais rapidamente com o diâmetro cristalito aparente que aqueles de carbono grafitizáveis.

Ele observou que a deformação elástica causa uma mudança nítida na anisotropia da suscetibilidade, e, em cada caso, a direção da baixa suscetibilidade foi paralela ao eixo de tração. Portanto, está claro que a grande deformação elástica introduz nítida anisotropia no material isotrópico inicialmente. A anisotropia na suscetibilidade induzida pela deformação elástica foi mais forte no carbono vítreo do que em outro carbono policristalino isotrópico. Isto suporta o modelo da estrutura do carbono vítreo no qual, cadeias emaranhadas de fitas como a do grafite são ligadas borda a borda, e devido a deformação elástica isto pode ser mais fácil do que alinhar as cadeias paralelas para eixos de tração em alta temperatura [16].

I.1.d. Eletrodos de carbono: efeitos estruturais na cinética de transferência eletrônica

Desde o uso de eletrodos de carvão vegetal por Michael Faraday, carbono tem sido grandemente usado e extensivamente estudado como material para aplicações eletroquímicas. A adequação de um material eletrodo para aplicações analíticas é ditada pela razão de transferência eletrônica, corrente de fundo, propriedades mecânicas, estabilidade, etc. Eletrodos analiticamente úteis podem diferir substancialmente daqueles usados em eletrossíntese ou em células combustíveis, assim os objetivos são bastante diferentes. Devido principalmente as dificuldades em preparar e caracterizar superfícies de carbono bem definidos, houve progresso limitado em relação à estrutura de superfície para o desempenho eletroanalítico [14].

Quase todos os tipos de carbono com hibridização sp^2 têm sido usados em eletroquímica, incluindo negro de fumo, carbono vítreo, grafite orientado

randomicamente, grafite pirolítico, etc. Embora a ligação carbono-carbono de todos esses materiais ser similar, as propriedades do material varia grandemente devido ao tamanho e orientação dos cristalitos grafíticos.

Cristais de grafite são primariamente hexagonais, com empilhamento padrão ABAB... com isso algumas de suas propriedades são extremamente anisotrópica, como condutividade elétrica e térmica. No caso do grafite pirolítico (PG) as propriedades também são anisotrópicas devido à orientação dos planos grafíticos, mas a anisotropia não é tão pronunciada como no grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG) que possui uma estrutura turbostrática parecida com a do carbono vítreo.

Carbono vítreo pode ser sintetizado como discos, hastes ou como carbono vítreo reticulado altamente poroso. RVC é microestruturalmente muito similar ao GC. O GC é duro e impermeável a gases ou líquido, e tem condutividade térmica e elétrica levemente baixa.

Algumas propriedades do GC são dependentes do tratamento térmico (TT), e esta temperatura é usualmente especificada quando uma amostra de GC é vendida. Uma demonstração clara de que o TT afeta a microestrutura do GC é provada por dados de Raman, como mostrado na figura 11. O tratamento térmico ao qual o eletrodo de GC é submetido afeta consideravelmente a performance eletroquímica do eletrodo. Em adição as variações na estrutura causada por variação na temperatura, amostras de GC também podem variar na medida dos defeitos macroscópicos presentes. A ocorrência comum são poros de poucos μm de diâmetro [14].

Figura 11. Efeito do tratamento térmico no espectro de Raman do carbono vítreo [14].

A alta resistência à tração e peso leve de filamentos finos de carbono tem resultado no desenvolvimento extensivo de técnicas de preparação e investigação intensa das propriedades de fibra de carbono. A microestrutura da fibra de carbono pode variar significativamente com o processo de manufatura. Fibras são designadas para ter uma orientação preferida, entretanto, possui estrutura variável relacionada à orientação de planos grafíticos.

Eletrodos de carbono diferem significativamente daqueles feitos de metal devido à estrutura anisotrópica do carbono e da maior diferença no comportamento para oxidação. A formação de óxido de superfície, CO ou CO₂ no eletrodo de carbono é geralmente irreversível quimicamente, e a variedade de óxidos de superfície está geralmente presente no carbono.

Algumas variáveis são potencialmente importantes na superfície do carbono por afetarem na quantidade e tamanho dos defeitos presentes na estrutura, tais como a

distribuição e tamanho dos planos basal e lateral na superfície do carbono e o grau de rugosidade [14].

Como qualquer outra superfície sólida, materiais de carbono estão sujeito à adsorção de impurezas, devido o uso de certos materiais de carbono como purificadores por adsorção, o carbono tem mais tendência de adsorver impurezas que outros eletrodos. Superfície de carbono limpos são reativos devido à presença de valências não completas e tendem a quimissorver uma variedade de moléculas, particularmente aquelas contendo oxigênio, os óxidos têm um grande efeito na superfície química. Embora a quantidade de óxidos na superfície seja bem estável, o tipo e a quantidade de grupos funcionais variam grandemente com o material do carbono e a história de pré-tratamento. Assim, variações na superfície de óxidos é a maior fonte de variabilidade na performance eletroquímica.

Caracterização estrutural da superfície é importante a fim de descobrir a estrutura do material, e a ligação dessas com suas propriedades técnicas como Espectroscopia Fotoelétrica de Raios X (XPS), Raman, Espectroscopia na região do Infravermelho, Microscopia de Tunelamento (STM) e Espectroscopia de Massa podem ser utilizadas para desvendar a estrutura do material de carbono e a correlação desta com o comportamento eletroquímico. As técnicas eletroquímicas mais investigadas durante a correlação com a estrutura são; corrente de fundo voltamétrica, cinética de transferência eletrônica e adsorção [14].

Carbono vítreo não é permeável à água ou solventes orgânicos, pode ser polido, exposto a vácuo, aquecido e quimicamente derivatizado, ou seja, pode ser transformado em outra substância quimicamente semelhante por meio de reações químicas, e é compatível com solvente orgânico. Por estas razões, eletrodos de carbono vítreo têm sido grandemente usados e estudados e uma gama de processos de pré-tratamentos têm

sido usado. Quando um processo de pré-tratamento particular é usado, efeitos na cinética de transferência eletrônica e na estrutura são observados.

Quase todas as etapas de pré-tratamento para carbono vítreo começam com polimento, e é observado que o polimento afeta o coeficiente de transferência eletrônica, além de aumentar significativamente a quantidade de oxigênio na superfície do eletrodo, como mostrado na tabela IV. A limpeza ultrassônica feita depois é importante para remover detritos e impurezas do polimento que podem afetar a cinética de transferência eletrônica. A alta variabilidade em k^0 em superfície polidas provavelmente indica como bem o processo de polimento previne adsorção de impurezas. A grande capacitância observada na superfície polida foi atribuída para grupos redox de superfície e grupos quinonas. Portanto polimento na superfície de carbono vítreo tem uma complexa contribuição consistindo de capacitância de dupla camada e contribuições faradáicas no processo redox na superfície [14].

Tabela IV. k^0 calculado para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em carbono vítreo polido (Adaptada da ref.[14]).

Tipo do GC	Processo de Polimento	Eletrólito	k^0 (cm/sec)
Tokai GC-20	Al_2O_3	1M KCl	$0,14 \pm 0,01$
Tokai GC-20	Al_2O_3	0,5 M K_2SO_4	$0,12 \pm 0,02$
Tokai GC-20	Al_2O_3 polimento tecido	1M KCl	0,002
Tokai GC-20	Al_2O_3 , metalográfico	1M KCl	$0,07 \pm 0,01$
Normar GC	SIC, Al_2O_3 , alta velocidade		$0,098 \pm 0,045$
GC-30	Al_2O_3 polimento tecido	1M KCl	$0,005 \pm 0,003$
GC-30	Não polido	1M KCl	$0,5 \pm 0,2$

O pré-tratamento eletroquímico tem sido estudado em alguns detalhes para eletrodos de GC, fibras de carbono e compósitos de carbono, porque é bastante efetivo para aumentar a atividade do eletrodo. As variáveis no pré-tratamento eletroquímico de eletrodos GC incluem composição do eletrólito, aplicação de potencial em forma de onda e a grandeza do potencial aplicado. Os efeitos deste pré-tratamento tem menor variáveis na cinética de transferência k^o ou na estrutura de superfície. Eletrodos pré-tratados mesmo com potencial constante ou em ciclo exibem ondas de superfície redox atribuídas a superfície com quinonas. Com isso, eletrodos de GC tem significativamente alta corrente de fundo seguida de pré-tratamento eletroquímico. A maioria das superfícies polidas exibem ondas de superfície redox e tem uma razão oxigênio/carbono (O/C) grosseiramente de 0,15. Quando a superfície polida é anodizada, o não condutor, camada de óxido grafítico poroso é formado e algum ou todos os detritos do polimento é removido. CO_2 e O_2 podem ser evoluídos e ainda ajudar a remover as impurezas. A camada de óxido contem centros redoxes de quinonas, bem como grupos hidroxil e em menor extensão carboxilatos. Medidas de oxigênios na superfície não são necessárias para rápida transferência eletrônica nesses sistemas, mas promove adsorção e corrente de fundo se presente. O pré-tratamento eletroquímico de GC limpa a superfície de algumas impurezas e a oxidação não é necessária para a ativação de transferência eletrônica do sistema redox.

Com isso vimos que existe uma ligação entre os processos que são submetidos os eletrodos, assim como os grupos químicos encontrados na superfície do mesmo com as propriedades apresentadas por esses eletrodos. Assim, os estudos caminham cada vez mais a fim de desvendar o conjugado estrutura-propriedade para que avancemos na produção de eletrodos específicos para aplicações analíticas [14].

I.2. Magnetos Moleculares

Pesquisas envolvendo magnetos moleculares vêm crescendo a cada dia devido sua interdisciplinaridade e suas utilidades. Um grande atrativo desses materiais moleculares é que estes podem apresentar sinergia entre propriedades magnéticas, condutoras e ópticas, o que é interessante para aplicações tecnológicas [17].

Magnetos moleculares híbridos são constituídos da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos. Nessa combinação, ambas as partes contribuem com propriedades físicas para o sólido formado. Essa técnica pode dar origem a materiais que exibam propriedades diferentes numa mesma estrutura cristalina, ou propriedades aperfeiçoadas em relação às dos componentes individuais ou mesmo a propriedades totalmente novas que surgem da interação entre as duas partes do material [18].

Exemplos de magnetos híbridos são aqueles formados por camadas inorgânicas separadas por camadas orgânicas cuja espessura pode ser controlada em nível molecular. Os elementos inorgânicos mais usados na síntese desses materiais são Fe, Co, Ni, Cu que possuem propriedades magnéticas que dependem fortemente da separação entre as camadas e essa separação pode ser controlada escolhendo o tamanho e a estrutura da camada orgânica. Assim as propriedades magnéticas dos magnetos híbridos dependem da natureza da camada orgânica.

O Ferro é um elemento que é extraído da natureza na forma de minério de ferro, é um metal maleável, tenaz, apresenta propriedades magnéticas e é ferromagnético a temperatura ambiente, assim como Cobalto e Níquel. Quando a resina polimérica é misturada junto a algum metal que apresenta magnetismo, como Fe, forma um magneto molecular, cujas propriedades magnéticas dependem principalmente do mecanismo de acoplamento entre spins de elétrons que podem estar localizados tanto na parte orgânica quanto em átomos metálicos [18].

A maioria dos magnetos moleculares exibe comportamento paramagnético em temperaturas elevadas, mas, à medida que a temperatura diminui, os spins começam a se alinhar paralela ou antiparalelamente. O tipo de acoplamento magnético depende não só da molécula envolvida, mas também do arranjo dessas moléculas. Por exemplo, o radical benzil pode apresentar acoplamento ferromagnético ou antiferromagnético, de acordo com a orientação relativa das moléculas. Esse radical possui um número ímpar de orbitais, todos eles preenchidos. Como os spins de átomos adjacentes numa molécula tendem a ficar antiparalelos, a molécula possui um momento magnético total igual ao de um único spin. Se colocarmos um radical sobre o outro, os spins do radical de baixo se alinham antiparalelos aos do radical de cima. Dependendo da orientação dos radicais, o spin resultante de um radical benzil pode ficar paralelo ou antiparalelo ao do outro, como mostrado na figura 12. Na figura mostramos acoplamento ferromagnético, antiferromagnético e ferromagnético, respectivamente [18].

Figura 12. Várias formas de acoplamento no radical benzil, em função da orientação de molécula (Adaptada da ref.[18]).

II. Objetivos

O objetivo do presente trabalho consiste na caracterização eletroquímica de materiais de carbono obtidos via termopolimerização de resina fenol-formaldeído como precursor polimérico em várias temperaturas de síntese, e a síntese de magnetos moleculares híbridos.

Dentre os objetivos específicos, destacam-se:

- Caracterização por técnica de voltametria cíclica e morfológica de materiais de carbono via termopolimerização sintetizado em diversas temperaturas (750, 950, 1100, 1300 e 1650 °C).
- Obtenção de uma relação entre o processo de síntese dos eletrodos de carbono e sua estrutura e o efeito desta nas propriedades físico-químicas do mesmo.
- Síntese de magnetos moleculares híbridos de carbono com Fe^{3+} através de uma modificação do método Pechinni.

III. Parte

Experimental

III.1. Reagentes

Fenol (Merck); hidróxido de sódio (Mallinkrodt); formaldeído (Aldrich); etanol (Dinâmica); ácido clorídrico (Merck); ferricianeto de potássio (Aldrich); cloreto de potássio (Aldrich); ferroceno (Aldrich); perclorato de lítio (Aldrich); ácido nítrico (Merck); ácido sulfúrico (Merck); acetonitrila (Fisher); acetona (Vetec); nitrato de ferro nono hidratado (Merck); ácido cítrico mono hidratado (Merck); cloreto de sódio (Acros), cloreto de lítio (Mallinkrodt), brometo de potássio (AcrosOrganics), iodeto de potássio (Reagen).

III.2. Métodos Experimentais

III.2.a. Síntese da Resina

A síntese da resina (pré-polímero) consistiu primeiramente na fusão do fenol a 60 °C num balão em banho de silicone e refluxo. Após a fusão completa do fenol, adicionou-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio (20 % em massa). O meio foi mantido em agitação por trinta minutos. Concluída a homogeneização, adicionou-se lentamente o formaldeído e, a reação processou-se por mais uma hora em 60 °C sob agitação. Posteriormente, o balão volumétrico contendo a mistura reacional foi retirada do banho de silicone e mantida em temperatura ambiente para esfriar e, em seguida, o

pH do meio foi corrigido para 7 com uma solução de ácido clorídrico adquirindo uma coloração amarelada.

A relação molar dos reagentes compreende: 1:2:0,1 de fenol:formaldeído:hidróxido de sódio.

Depois de voltar a temperatura ambiente a solução amarelada foi colocada em um balão com etanol na razão 1:2 respectivamente e rotaevaporado até a eliminação do solvente, depois disso foi filtrado a vácuo para eliminação do NaCl tido como subproduto, o processo foi repetido por 6 vezes, até a eliminação completa do etanol.

III.2.b. Obtenção dos eletrodos

Para se obter os compostos monólitos de carbono, utilizou-se a resina previamente sintetizada no laboratório. A resina foi colocada em moldes cilíndricos de 0,5 cm de diâmetro por 0,5 cm de altura os quais foram mantidos numa temperatura de 60 °C por vinte e quatro horas para se promover a reticulação inicial da resina que resultou na obtenção de materiais rígidos com o formato do molde, mas ainda sem as características análogas aos dos materiais de carbono polimérico descritos na literatura [19].

Uma vez processada a reticulação inicial, esses materiais rígidos foram submetidos a uma rampa de aquecimento até 1650 °C em atmosfera inerte (nitrogênio). A rampa apresentou taxas de aquecimento variáveis em relação a determinadas etapas de tratamento térmico, por exemplo, de 300 a 700 °C a taxa de aquecimento foi inferior a 0,5 °C/minuto. Após o tratamento a 1100 °C, alguns dos materiais rígidos obtidos foram tratados em temperaturas de até 1300 °C e 1650 °C com taxa de aquecimento de no mínimo 1 °C/minuto. Foram também obtidos materiais tratados em 750 °C, 950 °C e 1100 °C, posteriormente foram feitos eletrodos com este material [19]. Para construção

do eletrodo, fez-se um contato eletroquímico entre a peça de CPV e um fio de cobre através de um feltro de carbono, posteriormente isolou-se o mesmo com um molde de teflon.

III.2.c. Síntese do eletrodo modificado com íon Fe

Para obtenção do CPV modificado com íons Fe^{3+} (CPV-Fe), foi utilizada uma variação do método Pechini ou método do precursor polimérico. Neste método usado na fabricação de materiais cerâmicos usa-se um álcool polihídrico para formar um éster a partir da reação com um quelato de um ácido orgânico com o íon metálico de interesse, sob aquecimento e agitação. Posteriormente realiza-se um tratamento térmico para obter a fase cerâmica desejada com a eliminação da fase orgânica.

Na adaptação realizada, a resina fenólica por possuir muitos grupamentos hidroxila e se comportar como um polímero fez o papel do álcool polihídrico. Dessa forma, pesou-se cerca de 10 g de resina fenólica Cascofen 5903-R4 em um béquer, como a resina apresenta elevada viscosidade a exatidão do peso se tornou impossível, em outro béquer pesou-se 1 g de Ácido Cítrico Mono Hidratado e a porcentagem em massa de resina de Nitrato de Ferro Nono Hidratado foi variada em 2,5 %, 5,0 %, 10,0 % e 15,0 %; e em seguida a mistura foi solubilizada em Acetona sob agitação e aquecimento de 45 °C até a completa dissolução do Ácido Cítrico e do sal de Ferro. Após essa etapa adicionou-se a solução ao béquer contendo a resina e manteve-se a mistura sob agitação e aquecimento de 40 °C por alguns minutos até a mistura atingir um aspecto homogêneo.

O béquer contendo a mistura foi levado ao banho de ultrassom para eliminação das bolhas formadas e depois se colocou a mistura nos moldes. Os moldes foram deixados por algumas horas a temperatura ambiente para eliminação de possíveis bolhas

ainda restantes do processo de moldagem, posteriormente os mesmos foram levados para uma estufa a 60 °C para realização do processo de pré-polimerização durante mais algumas horas.

Após esse período, retirou-se o material dos moldes. Então, colocaram-se as peças do material em barcas de alumina para dar início ao tratamento térmico no forno tubular até uma temperatura de 1200 °C em atmosfera de Nitrogênio durante o período de uma semana.

III.3. Métodos de Caracterização

III.3.1. Caracterização eletroquímica do eletrodo sintetizado em diversas temperaturas

Os estudos das propriedades eletroquímicas foram efetuados por meio de um potenciostato/galvanostato ECO CHEMIE AUTOLAB/PGSTAT20 utilizando-se de uma célula eletroquímica convencional Methrom de três eletrodos: trabalho (eletrodo de carbono sintetizado em diversas temperaturas), referência (Ag/AgCl) e auxiliar (eletrodo de fio de platina).

III.3.1.a. Voltametria com eletrólitos de suporte

Foi feito um estudo de velocidade nas soluções de variados eletrólito de suporte, KCl, NaOH, LiClO₄, HNO₃ e H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹, as velocidades de varredura estudadas foram 5, 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV.s⁻¹ e a janela de potencial foi de 0 a 0,6 V.

Também foi feito um estudo fixando o cátion, no caso K⁺ e variando os ânions, foram considerados para tal estudo os eletrólitos de suporte KCl, KBr e KI todos na concentração 1 mol.L⁻¹, a fim de um estudo comparativo, fixamos o ânion Cl⁻ e

variarmos os cátions, foram considerados os eletrólitos suporte NH_4Cl , NaCl , KCl e LiCl também na concentração de 1 mol.L^{-1} . Esses estudos foram realizados com a velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} em uma janela de potencial de -2,5 a 2,0 V. O cátion e o ânion fixo foram escolhidos com base no eletrólito de suporte utilizado nos outros ensaios e que obtiveram a melhor resposta eletroquímica.

Com a mesma janela de potencial e velocidade de varredura considerada no último estudo, consideramos o eletrólito de suporte $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ e oxidamos o eletrodo no potencial de 2,0 V por intervalos de tempo variados (0, 1, 2, 3 e 4 minutos) a fim de observar a variação da concentração das espécies oxidadas na superfície do eletrodo com o tempo de oxidação da mesma.

III.3.1.b. Voltametria com ferricianeto 10 mM com $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e com ferroceno 10 mM em acetonitrila com $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte

Foram efetuados estudos voltamétricos utilizando dois sistemas redoxes diferentes. Na voltametria com ferricianeto 10 mM com $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, as velocidades de varredura estudadas foram 5, 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV.s^{-1} e a janela de potencial foi de 0 a 0,6 V. Já na voltametria ferroceno 10 mM com $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte em acetonitrila, as velocidades de varredura estudadas foram 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV.s^{-1} e a janela de potencial foi de -0,5 a 1,0 V. Essa concentração foi escolhida depois de variarmos a concentração dos dois sistemas em 2, 4, 6, 8 e 10 mM e a última concentração foi a que obteve melhor resposta eletroquímica. Para tal estudo foi feito um estudo comparativos entre os eletrodos confeccionados em diferentes temperaturas e um eletrodo comercial CG Metrom com 2 mm de diâmetro.

III.3.2. Microscopia de força atômica (AFM)

As análises de microscopia de força atômica com um microscópio da marca SHIMADZU modelo SPM 9600 através do modo de contato.

III.3.3. Absorção Atômica

Para determinar quantitativamente a presença de Ferro nos monólitos após tratamento térmico foi realizado espectroscopia de absorção atômica da amostra em solução ácida. O aparelho usado foi o espectrofotômetro de absorção atômica/emissão por chama AA-680 da SHIMADZU. Primeiramente pesaram-se as amostras em uma balança analítica, depois utilizou-se um cadinho novo. A rampa da mufla utilizada foi de 5 °C/min em atmosfera normal, com degraus em 500 °C e 800 °C de 15 minutos cada. Após o tratamento térmico resta no cadinho um óxido ferro (Fe_yO_x), dissolve-se esse óxido com HNO_3 1:1, adicionando lentamente na parede do erlenmeyer até esse se dissolver por completo.

III.3.4. Difração de Raios X

Para a realização de medidas de raios X pelo método do pó foi utilizado o aparelho SIEMENS D5005 que utiliza cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão $K_{\alpha 1}$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O potencial na fonte foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. Os padrões de raios X foram obtidos entre as faixas compreendidas entre $2 - 50^\circ (2\theta)$ a um passo de $0,02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$.

IV. Resultados e Discussão

IV.1. CPV sintetizado em diferentes temperaturas

IV.1.1. Resina

A resina fenólica pode ser obtida por diversas rotas sintéticas, utilizando diferentes tipos de reagentes e catalisadores. Como regra, as resinas são sintetizadas a partir da reação entre fenol e o formaldeído utilizando catalisadores básicos ou ácidos. Variando-se o tipo de catálise e a relação molar entre o fenol e o formaldeído, é possível obter resinas com características como massas moleculares e viscosidades diferentes [19].

A resina é um composto orgânico precursor fenólico com alta viscosidade e quando submetido ao pré-tratamento térmico passa por um processo de reticulação inicial das cadeias oligoméricas que é essencial para o processo de tratamento térmico, pois influencia na quantidade e profundidade dos poros presentes na superfície do eletrodo afetando assim suas propriedades.

IV.1.2. Obtenção dos eletrodos

Os eletrodos obtidos ao final do tratamento térmico foram levados à lixadeira e depois polidos com alumina 0,3 e 0,05 μm , o polimento do eletrodo de trabalho foi feito de maneira circular e não abrasiva. Posteriormente foram levadas ao banho de ultrassom

para remoção de impurezas presentes na superfície da amostra. Em seguida, foram caracterizados utilizando técnicas eletroquímicas [19].

Quase todas as etapas de pré-tratamento para carbono vítreo começam com polimento, e é observado que o polimento afeta o coeficiente de transferência eletrônica, além de aumentar significativamente a quantidade de oxigênio na superfície do eletrodo, pois expõe os grupos químicos presentes na superfície do eletrodo [14], o que altera as propriedades físico-químicas do mesmo [15]. A formação de poros também se dá pelo processo de polimento através da abrasão do material com a superfície das lixas usadas bem como da granulometria e quantidade de aluminas também usadas no processo de polimento desses eletrodos [19]. O controle da estrutura porosa dos materiais de carbono influencia nas características dos capacitores de dupla camada elétrica e supercapacitores [20]. A limpeza ultrassônica feita posteriormente é importante para remover detritos e impurezas de polimentos que podem afetar a cinética de transferência eletrônica. A alta variabilidade na constante de transferência eletrônica, k^0 , em superfícies polidas provavelmente indica como bem o processo de polimento previne a adsorção de impurezas [21]. A grande capacitância observada na superfície polida pode ser atribuída a grupos redoxes de superfície e grupos quinonas. Portanto, o polimento na superfície de carbono vítreo tem uma complexa contribuição na capacitância de dupla camada e contribuições faradaicas no processo redox da superfície [21].

Figura 13. Eletrodo de CPV usado como eletrodo de trabalho.

IV.1.3. Caracterização eletroquímica

IV. 1. 3.a. Voltametria com eletrólitos de suporte

Estudos variando a composição de eletrólitos suportes podem ser considerados como pré-tratamento eletroquímico e possuem poucas variáveis na cinética de transferência eletrônica, k^0 , ou na estrutura da superfície [21]. Este estudo foi realizado na faixa de potencial de 0,0 até 0,6 V, com eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e eletrodo de platina como eletrodo auxiliar, que é a mesma faixa utilizada no estudo com o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Isto foi feito para observar se na faixa considerada os eletrólitos suportes utilizados poderiam interferir de alguma modo na resposta eletroquímica, assim, ensaios de voltametria cíclica foram realizados nos eletrodos tratados termicamente até 1650°C.

Zittel e Miller mostram que na faixa de potencial considerado não é esperado nenhuma interferência dos ácidos, pois o uso de sistemas ácidos em voltametria é limitado pelo potencial de decomposição da água. Como mostrado na figura, o ácido nítrico possui o potencial mais limitante na região catódica e o ácido clorídrico na região anódica [9].

Figura 14. Intervalo de potencial usável para eletrodo de carbono vítreo em vários ácidos consideráveis [9].

Em KCl 1 mol/L observa-se no eletrodo tratado termicamente a 1100 °C um pico catódico em 0,22 V, e a 1300 °C um pico anódico em 0,3 V. Em NaOH, no eletrodo tratado termicamente a 1650 °C, observou-se um pico anódico em 0,3 V em velocidades baixas. Em meio ácido (H_2SO_4), os eletrodos tratados termicamente de 1100 a 1650 °C apresentaram um pico anódico também próximo de 0,3 V e em HNO_3 os eletrodos tratados a 1300 e 1650 °C apresentaram um pico catódico em 0,35 V. Já em meio orgânico (LiClO_4 em acetonitrila), o eletrodo tratado a 1300 °C apresentou pico anódico em 0,4 V. Esses picos voltamétricos largos estão relacionadas com redução e oxidação de grupos funcionais na superfície do eletrodo [22], visto que estão presente nos eletrodos tratados termicamente com temperatura acima de 1100 °C onde a quantidade de oxigênio e hidrogênio adsorvido na superfície do material é menor.

Assim, observou-se que cada eletrodo tem um comportamento dependente do eletrólito de suporte da solução, e que as melhores respostas são dadas por perfis

voltamétricos sem picos, o que significa que o eletrólito de suporte não interfere na resposta eletroquímica do material. Assim, o eletrodo tratado a 750 °C apresenta melhor resposta em meio básico (NaOH) e em meio orgânico (LiClO₄ em acetonitrila), já o eletrodo de 950 °C apresenta boas respostas em quase todos os meios, exceto em meio básico. Já o eletrodo tratado a 1100 °C apresenta boa resposta em meio ácido (H₂SO₄ e HNO₃) e meio orgânico. O eletrodo de 1300 °C apresentou oscilações em todos os meios. E o eletrodo tratado a 1650 °C obteve boa resposta em meio ácido.

Em meio orgânico o eletrodo tratado termicamente até 1300 °C não apresentou resposta na faixa de potencial considerada.

Figura 15. Voltamogramas em solução de KCl 1 mol/L com velocidades de varredura de 5,10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e).

Figura 16. Voltamogramas em solução de NaOH 1 mol/L com velocidades de varredura de 5, 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e).

Figura 17. Voltamogramas em solução de H_2SO_4 1 mol/L com velocidades de varredura de 5, 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e).

Figura 18. Voltamogramas em solução de HNO_3 1 mol/L com velocidades de varredura de 5, 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e).

Figura 19. Voltamogramas em solução de LiClO_4 1 mol/L com velocidades de varredura de 5, 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750 °C a), 950 °C b), 1100 °C c), 1650 °C d).

Outro estudo com eletrólitos de suporte foi realizado. Neste, escolhemos um cátion e variamos o ânion, nesse caso foi escolhido o K^+ como cátion e os ânions foram Cl^- , Br^- e I^- . E, para comparação, fixamos o ânion Cl^- e variamos alguns cátions como NH_4^+ , K^+ , Na^+ e Li^+ . O estudo foi feito com uma janela de potencial de -2,5 a 2,0 V e uma velocidade fixa de 50 mV.s^{-1} , usando eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e eletrodo de platina como eletrodo auxiliar. O estudo variando o cátion mostrou um comportamento semelhante para todos os eletrólitos de suporte apresentando um pico catódico para os eletrodos tratados termicamente a 950 e a 1300 °C, com exceção do eletrodo tratado termicamente a 750 °C em NH_4Cl que apresentou um perfil diferente do esperado. Esse comportamento semelhante mostra uma independência do cátion utilizado como eletrólito de suporte.

Figura 20. Voltamogramas em eletrólitos de suporte variando o cátion com velocidade de varredura de 50 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a)KCl, b)LiCl, c)NaCl, d)NH₄Cl.

Já no estudo variando o ânion, observou-se que os três eletrólitos de suportes estudados apresentam perfis diferentes um do outro, com o eletrólito de suporte KCl apresentando pico catódico para os eletrodos tratados termicamente a 950 e 1300 °C, KBr não apresentando pico catódico somente para o eletrodo tratado termicamente a 750°C e com KI apresentando picos catódicos para todos os eletrodos de trabalho utilizado, mostrando assim que a variação do ânion influencia a atividade eletroquímica dos eletrodos de trabalho. E isso é devido ao fato de ocorrer uma redução dos grupos de superfície comprovada pelo aparecimento dos picos catódicos em alguns eletrodos, assim a atividade eletroquímica apresentada pelo eletrodo de suporte é dependente do ânion e independente do cátion.

Figura 21. Voltamogramas em eletrólitos de suporte variando o ânion com velocidade de varredura de 50 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a) KCl, b) KBr, c) KI.

Estas ondas voltamétricas quando testamos alguns eletrólitos de suporte estão relacionadas com redução e oxidação de grupos funcionais na superfície do eletrodo e com processos de pré-tratamento ao qual são submetidos, tais grupos químicos afetam as propriedades físico-químicas dos eletrodos [15].

A fim de observar a variação da concentração das espécies oxidadas na superfície do eletrodo com o tempo de oxidação da mesma, oxidamos uma solução de KCl 1 mol.L⁻¹ em um potencial de 2,0 V por tempos variados e depois varremos em uma janela de potencial de -2,5 a 2,0 V, usando eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e eletrodo de platina como eletrodo auxiliar. Observamos que os eletrodos tratados termicamente a 950, 1300 e 1650 °C apresentam um aumento proporcional na altura do pico catódico com o aumento do tempo de oxidação ao qual o eletrodo é submetido. Isto mostra que nestes eletrodos, os picos catódicos são realmente devido à

presença de grupo funcionais que estão se reduzindo na superfície do eletrodo depois de serem oxidados.

Figura 22. Voltamogramas em solução de KCl 1 mol/L com velocidades de varredura de 50 mV/s, variando o tempo de oxidação em 2,0V para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d) e 1650°C e).

IV.1.3.b. Voltametria com ferricianeto 10 mM com KCl 1 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte e com ferroceno 10 mM em acetonitrila com LiClO₄ 1 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte

Materiais a base de carbono são utilizados como eletrodos de trabalho em voltametria e amperometria devido à ampla faixa de potencial que esses materiais podem ser submetidos, condutividade elétrica isotrópica, inércia química em diferentes eletrólitos, estabilidade em altas temperaturas e por serem economicamente mais viáveis [23, 24]. No entanto, a cinética de transferência eletrônica tende a ser inferior a dos eletrodos metálicos [25]. Como já foi citado o pré-tratamento no qual são submetidos esses eletrodos afetam a cinética de transferência de carga.

Eletrodos de grafite pirolítico deverão ser corretamente orientados, e as bordas dos planos de grafite seladas, limitações que não existem para um eletrodo feito de carbono vítreo, tendo assim uma vantagem. Uma das maiores dificuldades em voltametria com quase todo eletrodo estacionário sólido é a alta corrente de fundo, esta corrente pode ser devido a impurezas no eletrólito ou podem surgir do processo de carregamento da dupla camada [9].

Ensaios de voltametria cíclica foram realizados com a intenção de investigar a resposta eletroquímica apresentada pelos materiais de carbono obtidos em várias temperaturas. Para tanto, realizaram-se experimentos em solução de 10 mmol/L de ferricianeto de potássio em 1 mol/L de KCl, como eletrólito de suporte e em solução de 10 mmol/L de ferroceno em 1 mol/L de LiClO₄ como eletrólito de suporte em acetonitrila, em diferentes velocidades de varredura, usando eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e eletrodo de platina como eletrodo auxiliar. O meio orgânico foi escolhido ao invés do aquoso, porque em meio aquoso ocorre um bloqueio parcial

anódico decorrente da adsorção de moléculas de água, via formação de pontes de hidrogênio com os grupos funcionais contendo oxigênio.

As reações características dos pares redox em questão são respectivamente:

Os voltamogramas apresentaram perfis parecidos, mas com desvios na forma característica de um voltamograma de sistema reversível ideal cujas causas podem derivar também do comportamento resistivo ou mesmo da queda ôhmica imposta pela solução devido à concentração dos íons.

Os dados de corrente de pico, as diferenças entre os potenciais de pico catódico e anódico bem como o potencial formal, E^0 , mostrados nas tabelas V as XVI, indicaram que os eletrodos possuem comportamento diferente, sendo o ferricianeto apresentando comportamento quase-reversível e o ferroceno comportamento reversível. O potencial do pico catódico se desloca negativamente com o aumento da velocidade, a variação do potencial é maior que $59/n$ mV e é proporcional a velocidade; e I_{pc} aumenta com $v^{1/2}$ (figura 25), mas não é proporcional a ela [21] o que evidencia o comportamento quase-reversível dos eletrodos em estudo com exceção do eletrodo de 950 °C em ferricianeto e, também vem de encontro com a lenta cinética de transferência eletrônica dos materiais de carbono relatados na literatura [14] e comprovado com o cálculo da constante de transferência eletrônica k^0 mostrada a diante. Já em solução de ferroceno, o comportamento é reversível com I_p diretamente proporcional a $v^{1/2}$ (figura 26), outros parâmetros como ΔE_p e a razão entre as correntes de picos não apresentaram valores de comportamento reversível como esperado o que pode ser explicado pelo fato de que o eletrodo possui comportamento bastante resistivo o que interfere nesses parâmetros, e pode ser indicativo do material não ser um bom condutor.

Pelos perfis dos voltamogramas podemos observar que no sistema redox $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ os voltamogramas das amostras tratadas termicamente vão apresentando um comportamento mais próximo do reversível de acordo com o aumento da temperatura ao qual são submetidos e perdendo o comportamento resistivo característico apresentado nas amostras tratadas de 750 a 1100 °C, que é mostrado quando o perfil do voltamograma está numa inclinação mais próxima de 45 °C. Perfis voltamétricos com inclinação próxima a 45 °C obedecem a lei de Ohm [21]. Já nos perfis dos voltamogramas do sistema redox do ferroceno esse comportamento resistivo só é observado no voltamograma da amostra tratada termicamente a 950 °C. Os perfis voltamétricos nos dois sistemas também são perfis de eletrodos que possuem carregamento da dupla camada na interfase eletrodo/solução. Tanto o comportamento resistivo quanto o carregamento da dupla camada são previstos pela literatura em que o processo de pré-tratamento no qual é submetido o eletrodo influenciam grandemente nesses aspectos. Assim, eletrodos tratados termicamente a altas temperaturas apresentam comportamento resistivo menor devido a menor quantidade de átomos de oxigênio e hidrogênio adsorvidos na superfície da amostra o qual contribuem proporcionalmente para isto [15, 16].

Quando comparado com o eletrodo comercial de carbono vítreo observamos que o perfil voltamétrico do ferroceno (figura 24) é claramente um comportamento reversível e que o comportamento voltamétrico do ferricianeto (figura 23) se aproxima bem mais do comportamento reversível do que os nossos eletrodos de trabalho, e não observamos nenhuma inclinação no perfil, ou seja, o nosso eletrodo de trabalho é bem mais resistivo do que o utilizado comercialmente, e tem o perfil bem semelhante com o eletrodo tratado termicamente a 1700 °C nos dois sistemas redox considerados.

Figura 23. Voltamogramas em solução de 10 mmol/L de ferricianeto de potássio em 1 mol/L de KCl com velocidades de varredura de 5, 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e), Eletrodo Comercial f).

Figura 24. Voltamogramas em solução de 10 mmol/L de ferroceno em 1 mol/L de LiClO_4 em acetonitrila com velocidades de varredura de 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e), Eletrodo Comercial f).

Tabela V. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 750°C em ferricianeto.

Velocidade (mV/s)	E(Oxid)	E(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}
5	0,348	0,184	0,164	$8,012 \cdot 10^{-5}$	$1,204 \cdot 10^{-4}$	0,666
10	0,367	0,171	0,196	$1,118 \cdot 10^{-4}$	$1,468 \cdot 10^{-4}$	0,762
25	0,389	0,142	0,248	$1,571 \cdot 10^{-4}$	$2,137 \cdot 10^{-4}$	0,735
50	0,424	0,114	0,309	$1,225 \cdot 10^{-4}$	$2,384 \cdot 10^{-4}$	0,514
75	0,432	0,104	0,328	$1,133 \cdot 10^{-4}$	$2,509 \cdot 10^{-4}$	0,452
100	0,449	0,072	0,377	$1,133 \cdot 10^{-4}$	$2,369 \cdot 10^{-4}$	0,478
150	0,453	0,061	0,392	$6,179 \cdot 10^{-5}$	$2,884 \cdot 10^{-4}$	0,214

Tabela VI. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 950°C em ferricianeto.

Velocidade (mV/s)	E(Oxid)	E(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}
5	0,415	0,146	0,269	$5,711 \cdot 10^{-5}$	$5,628 \cdot 10^{-5}$	1,015
10	0,445	0,123	0,322	$4,184 \cdot 10^{-5}$	$8,249 \cdot 10^{-5}$	0,507
25	0,495	0,069	0,426	$3,145 \cdot 10^{-5}$	$7,339 \cdot 10^{-5}$	0,428

Tabela VII. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1100°C em ferricianeto.

Velocidade (mV/s)	E(Oxid)	E(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}
5	0,327	0,224	0,104	$1,894 \cdot 10^{-4}$	$2,005 \cdot 10^{-4}$	0,945
10	0,336	0,221	0,115	$2,224 \cdot 10^{-4}$	$2,726 \cdot 10^{-4}$	0,816
25	0,353	0,205	0,148	$3,089 \cdot 10^{-4}$	$3,936 \cdot 10^{-4}$	0,785
50	0,367	0,188	0,179	$3,141 \cdot 10^{-4}$	$4,583 \cdot 10^{-4}$	0,685
75	0,385	0,169	0,216	$3,586 \cdot 10^{-4}$	$5,327 \cdot 10^{-4}$	0,673
100	0,398	0,160	0,237	$3,178 \cdot 10^{-4}$	$4,591 \cdot 10^{-4}$	0,692
150	0,412	0,143	0,268	$3,575 \cdot 10^{-4}$	$5,109 \cdot 10^{-4}$	0,699

Tabela VIII. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1300°C em ferricianeto.

Velocidade (mV/s)	E(Oxid)	E(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}
5	0,319	0,234	0,085	$1,996 \cdot 10^{-4}$	$1,918 \cdot 10^{-4}$	1,040
10	0,326	0,228	0,098	$2,225 \cdot 10^{-4}$	$2,367 \cdot 10^{-4}$	0,940
25	0,339	0,215	0,124	$3,149 \cdot 10^{-4}$	$3,678 \cdot 10^{-4}$	0,856
50	0,346	0,204	0,142	$3,965 \cdot 10^{-4}$	$4,451 \cdot 10^{-4}$	0,891
75	0,351	0,211	0,140	$4,399 \cdot 10^{-4}$	$5,260 \cdot 10^{-4}$	0,836
100	0,361	0,195	0,166	$5,021 \cdot 10^{-4}$	$5,959 \cdot 10^{-4}$	0,842
150	0,371	0,178	0,192	$5,415 \cdot 10^{-4}$	$6,768 \cdot 10^{-4}$	0,800

Tabela IX. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1650°C em ferricianeto.

Velocidade (mV/s)	X(Oxid)	X(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}
5	0,322	0,222	0,099	$1,752 \cdot 10^{-4}$	$1,848 \cdot 10^{-4}$	0,948
10	0,328	0,219	0,109	$2,327 \cdot 10^{-4}$	$2,488 \cdot 10^{-4}$	0,935
25	0,339	0,207	0,132	$3,384 \cdot 10^{-4}$	$3,649 \cdot 10^{-4}$	0,927
50	0,349	0,195	0,155	$4,168 \cdot 10^{-4}$	$4,734 \cdot 10^{-4}$	0,880
75	0,359	0,186	0,173	$4,208 \cdot 10^{-4}$	$5,547 \cdot 10^{-4}$	0,759
100	0,368	0,176	0,192	$4,377 \cdot 10^{-4}$	$5,922 \cdot 10^{-4}$	0,739
150	0,365	0,145	0,219	$4,690 \cdot 10^{-4}$	$7,008 \cdot 10^{-4}$	0,669

Tabela X. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo comercial em ferricianeto.

Velocidade (mV/s)	X(Oxid)	X(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}
5	0,255	0,128	0,127	$9,372 \cdot 10^{-6}$	$9,883 \cdot 10^{-6}$	0,948
10	0,266	0,123	0,143	$1,109 \cdot 10^{-5}$	$1,225 \cdot 10^{-5}$	0,906
25	0,282	0,109	0,173	$1,541 \cdot 10^{-5}$	$1,727 \cdot 10^{-5}$	0,892
50	0,301	0,092	0,209	$1,970 \cdot 10^{-5}$	$2,399 \cdot 10^{-5}$	0,821
75	0,313	0,089	0,224	$2,130 \cdot 10^{-5}$	$2,621 \cdot 10^{-5}$	0,813
100	0,322	0,077	0,245	$2,376 \cdot 10^{-5}$	$2,815 \cdot 10^{-5}$	0,844
150	0,341	0,066	0,275	$2,689 \cdot 10^{-5}$	$3,115 \cdot 10^{-5}$	0,863

Tabela XI. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 750°C em ferroceno.

Velocidade (mV/s)	E(Oxid)	E(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}
10	0,449	0,126	0,323	$7,133 \cdot 10^{-5}$	$5,992 \cdot 10^{-5}$	1,190
25	0,459	0,113	0,346	$3,801 \cdot 10^{-4}$	$3,458 \cdot 10^{-4}$	1,099
50	0,531	0,006	0,525	$4,946 \cdot 10^{-4}$	$4,006 \cdot 10^{-4}$	1,234
75	0,511	0,054	0,457	$6,274 \cdot 10^{-4}$	$5,691 \cdot 10^{-4}$	1,102
100	0,564	0,016	0,548	$6,578 \cdot 10^{-4}$	$6,072 \cdot 10^{-4}$	1,083
150	0,579	-0,007	0,586	$7,190 \cdot 10^{-4}$	$6,848 \cdot 10^{-4}$	1,050

Tabela XII. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 950°C em ferroceno.

Velocidade (mV/s)	E(Oxid)	E(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}
10	0,380	0,188	0,192	$9,188 \cdot 10^{-5}$	$7,324 \cdot 10^{-5}$	1,254
25	0,370	0,212	0,158	$5,279 \cdot 10^{-5}$	$3,995 \cdot 10^{-5}$	1,321
50	0,380	0,202	0,158	$7,133 \cdot 10^{-5}$	$4,851 \cdot 10^{-5}$	1,470
75	0,380	0,185	0,195	$8,731 \cdot 10^{-5}$	$5,982 \cdot 10^{-5}$	1,459
100	0,373	0,181	0,192	$2,009 \cdot 10^{-4}$	$1,506 \cdot 10^{-4}$	1,333
150	0,387	0,167	0,220	$2,636 \cdot 10^{-4}$	$1,864 \cdot 10^{-5}$	1,414

Tabela XIII. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1100°C em ferroceno.

Velocidade (mV/s)	E(Oxid)	E(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}
10	0,411	0,164	0,247	$4,341 \cdot 10^{-4}$	$3,249 \cdot 10^{-4}$	1,336
25	0,390	0,185	0,205	$1,476 \cdot 10^{-4}$	$1,141 \cdot 10^{-4}$	1,293
50	0,421	0,164	0,257	$2,511 \cdot 10^{-4}$	$1,826 \cdot 10^{-4}$	1,375
75	0,445	0,143	0,302	$3,913 \cdot 10^{-4}$	$2,652 \cdot 10^{-4}$	1,476
100	0,459	0,109	0,350	$6,605 \cdot 10^{-4}$	$5,113 \cdot 10^{-4}$	1,292
150	0,476	0,095	0,381	$4,402 \cdot 10^{-4}$	$4,649 \cdot 10^{-4}$	0,947

Tabela XIV. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1300°C em ferroceno.

Velocidade (mV/s)	E(Oxid)	E(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}
10	0,315	0,215	0,100	$5,132 \cdot 10^{-5}$	$5,421 \cdot 10^{-5}$	0,947
25	0,353	0,171	0,182	$1,779 \cdot 10^{-4}$	$1,527 \cdot 10^{-4}$	1,164
50	0,350	0,174	0,176	$1,758 \cdot 10^{-4}$	$1,506 \cdot 10^{-4}$	1,167
75	0,366	0,157	0,209	$2,454 \cdot 10^{-4}$	$1,969 \cdot 10^{-4}$	1,246
100	0,384	0,167	0,217	$4,147 \cdot 10^{-4}$	$3,120 \cdot 10^{-4}$	1,329
150	0,387	0,143	0,244	$4,337 \cdot 10^{-4}$	$3,104 \cdot 10^{-4}$	1,397

Tabela XV. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1650°C em ferroceno.

Velocidade (mV/s)	E(Oxid)	E(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}
10	0,322	0,208	0,114	$4,964.10^{-5}$	$4,280.10^{-5}$	1,160
25	0,332	0,191	0,141	$9,644.10^{-5}$	$9,892.10^{-5}$	0,975
50	0,342	0,188	0,154	$4,226.10^{-4}$	$2,971.10^{-4}$	1,422
75	0,346	0,198	0,148	$9,108.10^{-4}$	$7,301.10^{-4}$	1,247
100	0,339	0,202	0,137	$1,290.10^{-3}$	$1,153.10^{-3}$	1,119
150	0,346	0,195	0,151	$1,434.10^{-3}$	$1,282.10^{-3}$	1,115

Tabela XVI. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo comercial em ferroceno.

Velocidade (mV/s)	E(Oxid)	E(red)	ΔE	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}
10	0,260	0,181	0,079	$3,408.10^{-5}$	$3,322.10^{-5}$	1,025
25	0,274	0,176	0,098	$4,772.10^{-5}$	$4,175.10^{-5}$	1,143
50	0,263	0,179	0,084	$6,858.10^{-5}$	$6,174.10^{-5}$	1,111
75	0,277	0,176	0,101	$7,828.10^{-5}$	$6,337.10^{-5}$	1,235
100	0,268	0,187	0,087	$9,182.10^{-5}$	$9,017.10^{-5}$	1,018
150	0,274	0,187	0,087	$1,181.10^{-5}$	$1,093.10^{-5}$	1,080

Figura 25. Gráfico de corrente de pico por raiz quadrada da velocidade de varredura para os eletrodos tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e) e Eletrodo Comercial f) em ferricianeto 10mM.

Figura 26. Gráfico de corrente de pico por raiz quadrada da velocidade de varredura para os eletrodos tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1650°C e) e Eletrodo comercial f) em solução de ferroceno 10mM.

Com base na cinética da reação, ou seja, a velocidade com que ocorre o processo de oxirredução na superfície do eletrodo faremos o cálculo da constante de transferência eletrônica, dada pela equação para processos reversíveis abaixo (aproximação de Butler-Volmer) [21] para definir qual tipo de comportamento os eletrodos estudados apresentam:

$$I = nF A k^0 [C_{ox}^0 \exp [-\alpha nF/RT (E_{app} - E^0)] - C_{red}^0 \exp [(1-\alpha)nF/RT (E_{app} - E^0)]]$$

Como no momento considerado C_{red}^0 é zero:

$$I_{catodica} = nF A C_{ox}^0 k^0 \exp [-\alpha nF/RT (E_{app} - E^0)]$$

Onde:

C_{ox}^0 = Concentração da espécie oxidada na fase bulk (10^{-5} mol/cm³)

α = Coeficiente de transferência (considerado 1/2 para esse sistema)

E_{app} = Potencial aplicado

E^0 = Potencial formal do eletrodo

A = eletrodos tratados termicamente, $r = 0,25$ cm, portanto $A = \pi.r^2 = 0,1963$ cm² e para eletrodo comercial, $r = 0,1$ cm, portanto, $A = \pi.r^2 = 0,0314$ cm²

Observou-se tanto nos voltamogramas da solução de ferricianeto como na de ferroceno que os eletrodos apresentam comportamento quase reversível possuindo $0,3.v^{1/2} > k^0 > 2.10^{-5}.v^{1/2}$ cm.s⁻¹ com exceção do eletrodo tratado a 950 °C em solução de ferricianeto que possui comportamento bem próximo ao irreversível ($k^0 \leq 2.10^{-5}.v^{1/2}$ cm.s⁻¹) o que pode também ser comprovado pelo fato do eletrodo a cima da velocidade de 25 mV.s⁻¹ não apresentar nenhum pico. Observou-se também que o comportamento dos eletrodos se torna mais próximo do reversível de acordo com o tratamento térmico. Dessa forma os cálculos comprovam o que já tinha sido observado com base em outros parâmetros (I_{pa}/I_{pc} , ΔE e I_{pc} versus $v^{1/2}$).

Também fez-se o calculo do coeficiente de difusão para saber como esta varia com a velocidade. De acordo com a equação:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A D^{1/2} [A]_{bulk} v^{1/2}$$

E, considerando $A = \pi.r^2 = 0,1963$ cm² para $r = 0,25$ cm e $[A]_{bulk} = 10.10^{-3}$ mol/L $\rightarrow 10^{-5}$ mol/cm³, obtivemos o coeficiente de difusão para cada eletrodo de trabalho considerado.

De acordo com a Lei de Stokes–Einstein sobre movimento browniano é possível calcular o coeficiente de difusão para partículas esféricas através de um líquido pouco viscoso pela equação:

$$D = k_B T / 6\pi\eta a$$

Em que k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, η é a viscosidade do meio e a é o raio das partículas esféricas, no caso foi considerado o raio do complexo metálico sem esfera de solvatação. Considerando a viscosidade do meio como a viscosidade da água, por se tratar de uma solução em meio aquoso obtivemos que o coeficiente de difusão teórico seria de $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para a solução de ferricianeto e $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para a de ferroceno, o qual é maior do que o valor calculado na prática, o pequeno valor do coeficiente de difusão obtido se deve ao fato de que nosso fluxo reacional que ocorre na superfície do eletrodo é controlado mais por gradiente de potencial elétrico (migração) do que por gradiente de concentração (difusão), e também o coeficiente de difusão varia proporcionalmente com a espessura da camada de difusão. Isto pode ser devido a resistividade dos eletrodos e aos grupos funcionais presente na superfície do mesmo que podem dificultar o processo difusional. Como a velocidade de transferência é medida pelo coeficiente de transferência de massa, temos:

$$m_t \approx \sqrt{D/(RT/Fv)}$$

Em que m_t é o coeficiente de transferência de massa, D é o coeficiente de difusão calculado para cada eletrodo de trabalho utilizado, R é a constante dos gases, F é a constante de Faraday e v é a velocidade de varredura. O valor encontrado para o coeficiente de transferência de massa possui a mesma grandeza da constante de transferência eletrônica, isso se dá pelo fato de que a reação na superfície de um

eletrodo é controlada pela transferência de massa, que pode se dar por três tipos de movimento: migração, difusional e convectivo.

Com base na cinética química para reação na superfície de um eletrodo, Matsuda descreve um parâmetro [26], Λ , que é utilizado para verificar a reversibilidade de um sistema redox, $\Lambda = k^0/(Df\nu)^{1/2}$, onde k^0 e D são respectivamente a constante de transferência eletrônica e o coeficiente de difusão calculadas para o eletrodo, f é a constante F/RT e ν é a velocidade de varredura.

Quando $k^0 \gg m_t$ o processo é reversível e quando $k^0 \ll m_t$ o processo é irreversível. Assim temos, que para processos reversíveis $\Lambda \geq 15$ e $k^0 \geq 0,3\nu^{1/2} \text{ cm.s}^{-1}$, para processos quase-reversíveis $15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$ e $0,3 \nu^{1/2} > k^0 > 2,10^{-5}\nu^{1/2} \text{ cm.s}^{-1}$ e para processos irreversíveis $\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$ e $k^0 \leq 2,10^{-5}\nu^{1/2} \text{ cm.s}^{-1}$, como α igual a $1/2$, $10^{-2(1+\alpha)}$ é 10^{-3} , assim, $15 \geq \Lambda \geq 10^{-3}$. Para o nossos eletrodos a constante de transferência eletrônica possui praticamente a mesma ordem de grandeza do coeficiente de transferência de massa, o que junto com o parâmetro Λ que possui ordem de grandeza de 10^{-2} a 10^{-1} ratifica o comportamento quase reversível do nosso sistema, sendo para o sistema redox ferroceno, mais próximo do reversível, os desvios do ideal é provavelmente devido a resistência do nosso eletrodo e ao fato do material provavelmente não ser um bom condutor.

Comparando os parâmetros cinéticos dos eletrodos tratados termicamente com o eletrodo comercial podemos perceber que não há uma discrepância relevante nesses dados apesar da diferença no perfil voltamétrico do eletrodo comercial principalmente com os eletrodos tratados termicamente a temperaturas até 1100°C , o que mostra que nossos eletrodos podem ser usados em diversas aplicações.

Os cálculos são mostrados nas tabelas XVII a XXVIII para cada eletrodo tratado termicamente.

Tabela XVII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 750°C em ferricianeto.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
5	$2,09 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,033
10	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$7,73 \cdot 10^{-9}$	$5,49 \cdot 10^{-5}$	0,036
25	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$6,55 \cdot 10^{-9}$	$7,99 \cdot 10^{-5}$	0,032
50	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$4,08 \cdot 10^{-9}$	$8,91 \cdot 10^{-5}$	0,026
75	$9,12 \cdot 10^{-6}$	$3,01 \cdot 10^{-9}$	$9,38 \cdot 10^{-5}$	0,027
100	$4,69 \cdot 10^{-6}$	$2,01 \cdot 10^{-9}$	$8,85 \cdot 10^{-5}$	0,017
150	$4,55 \cdot 10^{-6}$	$1,99 \cdot 10^{-9}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	0,016

Tabela XVIII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 950°C em ferricianeto.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
5	$4,65 \cdot 10^{-6}$	$2,27 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,016
10	$4,31 \cdot 10^{-6}$	$2,44 \cdot 10^{-9}$	$3,08 \cdot 10^{-5}$	0,014
25	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$7,73 \cdot 10^{-10}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	0,008

Tabela XIX. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1100°C em ferricianeto.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
5	$7,51 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-8}$	$7,49 \cdot 10^{-5}$	0,071
10	$9,62 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-8}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	0,094
25	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	0,111
50	$8,56 \cdot 10^{-5}$	$1,51 \cdot 10^{-8}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	0,111
75	$6,88 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-8}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	0,094
100	$5,01 \cdot 10^{-5}$	$7,56 \cdot 10^{-9}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	0,092
150	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$6,24 \cdot 10^{-9}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$	0,081

Tabela XX. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1300°C em ferricianeto.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
5	$8,79 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-8}$	$7,17 \cdot 10^{-5}$	0,087
10	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$2,01 \cdot 10^{-8}$	$8,85 \cdot 10^{-5}$	0,108
25	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$1,94 \cdot 10^{-8}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	0,133
50	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$	0,152
75	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$	$1,97 \cdot 10^{-4}$	0,213
100	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-8}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$	0,180
150	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$2,53 \cdot 10^{-4}$	0,159

Tabela XXI. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1650°C em ferricianeto.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
5	$6,71 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^{-8}$	$6,91 \cdot 10^{-5}$	0,069
10	$8,49 \cdot 10^{-5}$	$2,22 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	0,091
25	$9,86 \cdot 10^{-5}$	$1,91 \cdot 10^{-8}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	0,114
50	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	0,127
75	$9,95 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-8}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	0,131
100	$8,74 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$	0,125
150	$5,66 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-8}$	$2,62 \cdot 10^{-4}$	0,084

Tabela XXII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo comercial em ferricianeto.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
5	$3,57 \cdot 10^{-6}$	$2,74 \cdot 10^{-9}$	$2,31 \cdot 10^{-5}$	0,011
10	$4,01 \cdot 10^{-6}$	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$2,86 \cdot 10^{-5}$	0,014
25	$4,31 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-9}$	$4,03 \cdot 10^{-5}$	0,017
50	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$1,61 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,017
75	$4,43 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-9}$	$6,12 \cdot 10^{-5}$	0,020
100	$3,77 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-9}$	$6,57 \cdot 10^{-5}$	0,018
150	$3,37 \cdot 10^{-6}$	$9,05 \cdot 10^{-9}$	$7,27 \cdot 10^{-5}$	0,018

Tabela XXIII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 750°C em ferroceno.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
10	$8,83 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	0,039
25	$3,96 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	0,048
50	$5,71 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,008
75	$2,07 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-8}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	0,027
100	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$	0,015
150	$7,58 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$	$2,56 \cdot 10^{-4}$	0,011

Tabela XXIV. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 950°C em ferroceno.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
10	$3,61 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-9}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	0,132
25	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$2,29 \cdot 10^{-10}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	0,332
50	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-10}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	0,387
75	$2,78 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-10}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	0,340
100	$6,47 \cdot 10^{-5}$	$8,13 \cdot 10^{-10}$	$5,63 \cdot 10^{-5}$	0,363
150	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$8,31 \cdot 10^{-12}$	$6,97 \cdot 10^{-6}$	0,339

Tabela XXV. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1100°C em ferroceno.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
10	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,79 \cdot 10^{-8}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	0,082
25	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$1,87 \cdot 10^{-9}$	$4,26 \cdot 10^{-5}$	0,196
50	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-9}$	$6,83 \cdot 10^{-5}$	0,185
75	$5,44 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-9}$	$9,91 \cdot 10^{-5}$	0,150
100	$5,41 \cdot 10^{-5}$	$9,38 \cdot 10^{-9}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$	0,089
150	$3,75 \cdot 10^{-5}$	$5,17 \cdot 10^{-9}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	0,083

Tabela XXVI. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1300°C em ferroceno.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
10	$4,52 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-9}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	0,223
25	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$3,34 \cdot 10^{-9}$	$5,71 \cdot 10^{-5}$	0,149
50	$5,65 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-9}$	$5,63 \cdot 10^{-5}$	0,224
75	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-9}$	$7,36 \cdot 10^{-5}$	0,197
100	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$3,49 \cdot 10^{-9}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,276
150	$6,37 \cdot 10^{-5}$	$2,30 \cdot 10^{-9}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	0,213

Tabela XXVII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo tratado termicamente até 1650°C em ferroceno.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
10	$3,11 \cdot 10^{-5}$	$6,57 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,194
25	$5,16 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$3,69 \cdot 10^{-5}$	0,221
50	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$6,33 \cdot 10^{-9}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	0,294
75	$4,37 \cdot 10^{-4}$	$2,55 \cdot 10^{-8}$	$2,73 \cdot 10^{-4}$	0,438
100	$7,46 \cdot 10^{-4}$	$4,77 \cdot 10^{-8}$	$4,31 \cdot 10^{-4}$	0,547
150	$7,26 \cdot 10^{-4}$	$3,95 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	0,585

Tabela XXVIII. Parâmetros cinéticos calculados para o eletrodo comercial em ferroceno.

V (mV/s)	k^o	D	m_t	Λ
10	$8,91 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-8}$	$7,76 \cdot 10^{-5}$	0,115
25	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$9,75 \cdot 10^{-9}$	$9,75 \cdot 10^{-5}$	0,165
50	$1,59 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-8}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	0,247
75	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$7,49 \cdot 10^{-9}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	0,285
100	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,408
150	$3,29 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	$2,55 \cdot 10^{-5}$	0,499

Estudos da difração de raios X nos eletrodos de carbono polimérico vítreo tratados termicamente até 1650 °C [20] mostram que em todas as temperaturas consideradas (700, 950, 1100, 1300, 1500 e 1650 °C) os difratogramas apresentam os dois picos alargados característicos do carbono vítreo, um próximo a 25° que lhe é atribuído ao índice de Muller (002) e outro de menor intensidade próximo a 45°, que pode ser identificado como (10 $\bar{l}$) [28], o que sugere que já em 750 °C existe a formação dos planos grafíticos e, portanto, estabelecimento progressivo da estrutura de carbono com o aumento da temperatura. As intensidades dos difratogramas aumentam da amostra tratada termicamente a 750 °C até a amostra tratada em 1300 °C, no entanto diminuem sensivelmente nos corpos de prova tratados a 1500 e 1650 °C. Esse comportamento pode ser explicado pela taxa de aquecimento a qual esses materiais foram submetidos. A partir de 1100 °C a taxa de aquecimento superou os 4 °C/min o que pode revelar uma gradiente de temperatura elevado para a continua formação e organização dos planos grafíticos.

Tabela XXIX. Parâmetros cinéticos comparativos para os eletrodos tratados termicamente de 750 a 1650°C a 10 mV.s⁻¹.

	Fe(CN) ₆ k ^o	Ferroceno k ^o	Fe(CN) ₆ D	Ferroceno D	Fe(CN) ₆ m _t	Ferroceno m _t	Fe(CN) ₆ Λ	Ferroceno Λ
750°C	1,96.10 ⁻⁵	8,83.10 ⁻⁶	7,73.10 ⁻⁹	1,29.10 ⁻⁹	5,49.10 ⁻⁵	2,21.10 ⁻⁵	0,036	0,039
950°C	4,31.10 ⁻⁶	3,61.10 ⁻⁵	2,44.10 ⁻⁹	1,92.10 ⁻⁹	3,08.10 ⁻⁵	2,74.10 ⁻⁵	0,014	0,132
1100°C	9,62.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁴	2,67.10 ⁻⁸	3,79.10 ⁻⁸	1,02.10 ⁻⁴	1,21.10 ⁻⁴	0,094	0,082
1300°C	9,55.10 ⁻⁵	4,52.10 ⁻⁵	2,01.10 ⁻⁸	1,05.10 ⁻⁹	8,85.10 ⁻⁵	2,03.10 ⁻⁵	0,108	0,223
1650°C	8,49.10 ⁻⁵	3,11.10 ⁻⁵	2,22.10 ⁻⁸	6,57.10 ⁻¹⁰	9,3.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻⁵	0,091	0,194

Tabela XXX. Parâmetros cinéticos comparativos para os eletrodos tratados termicamente de 750 a 1650°C a 100 mV.s⁻¹.

	Fe(CN) ₆ k ^o	Ferroceno k ^o	Fe(CN) ₆ D	Ferroceno D	Fe(CN) ₆ m _t	Ferroceno m _t	Fe(CN) ₆ Λ	Ferroceno Λ
750°C	4,69.10 ⁻⁵	1,05.10 ⁻⁵	2,01.10 ⁻⁹	1,32.10 ⁻⁸	8,65.10 ⁻⁵	2,27.10 ⁻⁴	0,017	0,015
950°C	-	6,47.10 ⁻⁵	-	8,13.10 ⁻¹⁰	-	5,63.10 ⁻⁵	-	0,363
1100°C	5,01.10 ⁻⁵	5,41.10 ⁻⁵	7,56.10 ⁻⁹	9,38.10 ⁻⁹	1,72.10 ⁻⁴	1,91.10 ⁻⁴	0,092	0,089
1300°C	1,27.10 ⁻⁴	1,02.10 ⁻⁴	1,27.10 ⁻⁸	3,46.10 ⁻⁸	2,23.10 ⁻⁴	1,17.10 ⁻⁴	0,180	0,276
1650°C	8,74.10 ⁻⁵	7,46.10 ⁻⁴	1,26.10 ⁻⁸	4,77.10 ⁻⁸	2,21.10 ⁻⁴	4,31.10 ⁻⁴	0,125	0,547

Pelas tabelas XXIX e XXX, observamos que o parâmetro Λ , que relaciona os parâmetros cinéticos, aumenta do eletrodo tratado termicamente de 750 °C até 1300 °C e diminui no eletrodo tratado termicamente a 1650 °C nos dois sistemas Fe(CN)₆^{3-/4-} a 10 mV.s⁻¹ com exceção do eletrodo tratado termicamente a 950 °C que apresenta comportamento singular, o que pode ser devido por exemplo a algum fator de pré-tratamento. Já em 100 mV.s⁻¹ o sistema Fe(CN)₆^{3-/4-} apresenta o mesmo comportamento do que com a velocidade de 10 mV.s⁻¹, já em ferroceno ocorre um aumento contínuo do parâmetro, com exceção do eletrodo tratado termicamente a 950°C. Esse comportamento também pode ser devido à taxa de aquecimento a qual esses materiais foram submetidos que afetam a formação e a organização dos planos grafíticos [19] como pode ser devido ao fato de que em altas temperaturas todo oxigênio e hidrogênio adsorvido na superfície do material foi desorvido, assim o hidrogênio não mais inibe a grafitação [15] alterando assim o coeficiente de transferência eletrônica.

Segundo Jewkins [16], em temperaturas maiores que 1500 °C o módulo de Young e a dureza diminui e L_a aumenta isso é atribuído ao achatamento e alisamento de

fitas e pilhas de fita entre os limites do plano, nos quais se tornam mais localizados e definidos como no processo da grafitação. Isto deveria envolver a progressiva eliminação de ligações altamente tensas de fita-fita, deixando somente aqueles nos quais são termicamente estáveis no progressivo aumento da temperatura [16]. Isto pode estar relacionado com o fato de que o eletrodo tratado termicamente a 1650 °C apresenta comportamento diferente dos demais.

Já as outras variáveis calculadas não apresentam um comportamento linear o que pode ser devido a porosidade e aos grupos químicos presentes na superfície de cada eletrodo, assim como seu comportamento resistivo. A quantidade de poros e espécies adsorvidas na superfície do eletrodo [14, 15] dependem do processo de fabricação de cada eletrodo assim como do processo de pré-tratamento ao qual são submetidos, assim podem ter uma diferença entre cada um.

Outro parâmetro que calculamos foi a capacitância diferencial do eletrodo, C_d , que nos permite compreender a capacitância da dupla camada que ocorre nos nossos eletrodos sendo maior em menores velocidades [9] e é mostrado nas tabelas XXXI e XXXII.

O cálculo foi feito pela equação:

$$I_c = AC_d v,$$

Onde I_c é a corrente capacitiva, A é a área do eletrodo em cm^2 e v é a velocidade em V.s^{-1} , e a capacitância diferencial é dada em f.cm^{-2} .

Tabela XXXI. Capacitância diferencial calculada para todos os eletrodos no sistema ferricianeto.

Vel.(V/s)	750°C	950°C	1100°C	1300°C	1650°C	Comercial
5	$1,23.10^{-4}$	$5,73.10^{-5}$	$2,04.10^{-4}$	$1,95.10^{-4}$	$1,88.10^{-4}$	$6,29.10^{-5}$
10	$7,48.10^{-5}$	$4,20.10^{-5}$	$1,39.10^{-4}$	$1,21.10^{-4}$	$1,27.10^{-4}$	$3,90.10^{-5}$
25	$4,35.10^{-5}$	$1,50.10^{-5}$	$8,02.10^{-5}$	$7,49.10^{-5}$	$7,44.10^{-5}$	$2,20.10^{-5}$
50	$2,43.10^{-5}$		$4,67.10^{-5}$	$4,53.10^{-5}$	$4,82.10^{-5}$	$1,53.10^{-5}$
75	$1,70.10^{-5}$		$3,62.10^{-5}$	$3,57.10^{-5}$	$3,77.10^{-5}$	$1,11.10^{-5}$
100	$1,21.10^{-5}$		$2,34.10^{-5}$	$3,04.10^{-5}$	$3,02.10^{-5}$	$8,96.10^{-6}$
150	$9,79.10^{-6}$		$1,74.10^{-5}$	$2,30.10^{-5}$	$2,38.10^{-5}$	$6,61.10^{-6}$

Tabela XXXII. Capacitância diferencial calculada para todos os eletrodos em ferroceno.

Vel (V/s)	750°C	950°C	1100°C	1300°C	1650°C	Comercial
10	$3,05.10^{-5}$	$3,73.10^{-5}$	$1,66.10^{-4}$	$2,76.10^{-5}$	$2,18.10^{-5}$	$1,06.10^{-4}$
25	$7,05.10^{-5}$	$8,14.10^{-6}$	$2,33.10^{-5}$	$3,11.10^{-5}$	$2,02.10^{-5}$	$5,32.10^{-5}$
50	$4,08.10^{-5}$	$4,94.10^{-6}$	$1,86.10^{-5}$	$1,53.10^{-5}$	$3,03.10^{-5}$	$3,93.10^{-5}$
75	$3,87.10^{-5}$	$4,06.10^{-6}$	$1,80.10^{-5}$	$1,34.10^{-5}$	$4,96.10^{-5}$	$2,69.10^{-5}$
100	$3,09.10^{-5}$	$7,67.10^{-6}$	$2,60.10^{-5}$	$1,59.10^{-5}$	$5,87.10^{-5}$	$2,87.10^{-5}$
150	$2,33.10^{-5}$	$6,33.10^{-7}$	$1,58.10^{-5}$	$1,05.10^{-5}$	$4,37.10^{-5}$	$2,32.10^{-6}$

Pelos dados obtidos podemos perceber que a capacitância diferencial é pequena na ordem de 10^{-6} , porém significativa por se tratar de um eletrodo de carbono vítreo, e com a grandeza semelhante a da corrente de fundo, ou seja, a corrente é responsável pelo processo de corrente de fundo. Percebemos também que velocidades maiores apresentam capacitância menores, e que o eletrodo comercial apresenta menor capacitância do que os nossos eletrodos de trabalho. E que a capacitância no sistema ferroceno, o qual é reversível, apresenta capacitância menor do que a apresentada pelo ferricianeto. E podemos concluir também que o tratamento térmico aos quais os eletrodos são submetidos não afeta a capacitância. Essas observações estão de acordo com as já apresentadas quando estudamos os perfis voltamétricos de cada eletrodo.

IV.1.4. Caracterização morfológica e estrutural

IV.1.4.a. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) da amostra foi utilizada para verificar o parâmetro rugosidade, a amostra com menor profundidade de rugosidade foi a amostra tratada até 750 °C, apresentando profundidade máxima (R_z) de 1,4 nm, já a amostra tratada até 950 °C apresentou a maior profundidade de rugosidade no valor de 719 nm em uma área analisada de $100 \mu\text{m}^2$. No que tange a quantificação dessas rugosidades, a amostra com maior media aritmética de rugosidade (R_a) foi a amostra tratada termicamente até 750 °C e com menor media foi a amostra tratada até 1650 °C. Superfícies com reduzidas rugosidades apresentam área superficial menor e, portando um efeito capacitivo da dupla camada de menor evidencia [22] o que pode ser comprovado pelos perfis voltamétricos. As imagens de AFM, mostrada nas figuras 27 a 31, demonstram que o tratamento térmico influencia nas rugosidades existentes na superfície do carbono polimérico vítreo, e a diminuição das mesmas com o tratamento

térmico pode ter relação com o perfil voltamétrico caracteristicamente não resistivo apresentando em altas temperaturas.

Figura 27. AFM do carbono polimérico vítreo tratado termicamente até 750°C e os parâmetros rugosidades da amostra.

Figura 28. AFM do carbono polimérico vítreo tratado termicamente até 950°C e os parâmetros rugosidades da amostra.

Figura 29. AFM do carbono polimérico vítreo tratado termicamente até 1100°C e os parâmetros rugosidades da amostra.

Figura 30. AFM do carbono polimérico vítreo tratado termicamente até 1300°C e os parâmetros rugosidades da amostra.

Figura 31. AFM do carbono polimérico vítreo tratado termicamente até 1650°C e os parâmetros rugosidades da amostra.

IV.2. CPV modificado com íons Fe

IV.2.1. Síntese

Materiais de grafite possuem anisotropia com respeito à suscetibilidade magnética. O estágio inicial de pirólise em todos os carbonos é caracterizado por baixos valores de suscetibilidade magnética com ambos componentes, paramagnéticos e diamagnéticos. Paramagnetismo é mais pronunciada em carbonos pirolisados em 550 °C e é associado com alta população de elétrons com spins desemparelhados. Isto é associado com a dependência positiva da suscetibilidade com a temperatura. Tratamento térmico para temperaturas de grafitação muito elevadas causam um aumento na parte diamagnética. Assim misturamos um material que já apresenta uma suscetibilidade magnética com um íon magnético a fim de formar um magneto molecular com temperatura crítica de magnetismo sintetizável.

A adição de ferro resulta em uma grafitação local do carbono vítreo no tratamento térmico em temperaturas acima de 1000 °C. O ferro pode estar presente como elemento, como óxido ou ligado a carbono através de ligações covalentes.

O CPV modificado com Fe^{3+} foi sintetizado em diversas percentagens de ferro (2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 %), com o aumento na quantidade de ferro observa-se uma mudança na coloração do material, um aumento na viscosidade e no magnetismo do mesmo, e a existência de atividade catalítica no material de carbono.

A coloração do material passa de laranja para preto com o aumento na concentração de ferro presente. O ferro começa a exercer magnetismo a cima de 5,0 %. O magnetismo foi confirmado ao passar perto da amostra um ímã. Com o aumento na concentração de ferro a atração exercida pelo ímã sob a amostra aumentava, qualitativamente, mas quando a concentração chegava em torno de 12-13 % de ferro na amostra, este catalisava a oxidação no processo de carbonização do material de carbono.

A porcentagem de ferro real nas várias sínteses está mostrado nas tabelas XXXIII a XXXV

Tabela XXXIII. 1º síntese das amostras com várias concentrações de ferro.

% de Fe	Resina	Citrato	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	% Real
2,5	9,13 g	0,9919 g	0,2188 g	2,40
5,0	9,70 g	1,0000 g	0,4471 g	4,61
10,0	36,00 g	4,0000 g	3,6000 g	10,0
15,0	10,40 g	1,0094 g	1,3427 g	12,91

Tabela XXXIV. 2º síntese das amostras com várias concentrações de ferro.

% de Fe	Resina	Citrato	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	% Real
2,5 %	10,7043 g	1,1887 g	0,2610 g	2,44 %
5,0 %	9,9119 g	1,1009 g	0,4955 g	4,99 %
10,0 %	10,1609 g	1,1260 g	1,022 g	10,05 %
15,0 %	14,39 g	1,5917 g	2,1693 g	15,07 %

Tabela XXXV. 3º síntese das amostras com várias concentrações de ferro.

% de Fe	Resina	Citrato	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	% Real
2,5 %	17,0081 g	1,7001 g	0,4247 g	2,49 %
5,0 %	16,8736 g	1,6865 g	0,8448 g	5,01 %
10,0 %	22,9234 g	2,2956 g	2,2932 g	10,03 %
13,0 %	18,5415 g	1,8521 g	2,4240 g	13,07 %

IV.2.2. Caracterização morfológica e estrutural

IV.2.2.a. Absorção Atômica

As amostras foram pesadas e levadas para mufla com rampa de 5° C/min em atmosfera normal, com degraus em 500 °C e 800 °C de 15 minutos cada, em seguida, o óxido restante foi dissolvido com HNO₃ 1:1 adicionando lentamente na parede do erlenmeyer. A análise por absorção atômica mostra que a concentração de ferro adicionada no orgânico precursor antes do tratamento térmico permanece constante, não ocorrendo perda durante o processo de carbonização da amostra. Isso é mostrado nas tabelas XXXVI e XXXVII e na figura 32.

Tabela XXXVI. Quantidade de ferro presente nas amostras.

% de Fe	mFe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Mtotal	%Fe
2,5%	0,2188 g	10,3407 g	2,1159 %
5,0%	0,4471 g	11,1471 g	4,0109 %
10,0%	3,6 g	43,6 g	8,2569%
15,0%	1,3427 g	12,7521 g	10,5292 %

Tabela XXXVII. Concentração de ferro nas amostras depois da calcinação.

% de Fe	Triturada	Calcinação	Concentração
2,5 %	0,0814 g	0,0001 g	0,67 mg/L
5,0 %	0,1102 g	0,0002 g	0,815 mg/L
10,0 %	0,0999 g	0,0006 g	2,781 mg/L
15,0 %	0,0938 g	0,0015 g	15,82 mg/L

Figura 32. Gráfico dos padrões usados na quantificação do ferro a) e dos padrões mais CPV + Fe^{3+} b) mostrando que a concentração de ferro permanece constante.

IV.2.2.b. Difração de raios X

A fim de saber se a inserção de íons Fe^{3+} modificou de alguma forma a organização do material, foi realizada uma medida de DRX do mesmo. Essa medida foi feita variando 2θ de 2 a 50° , a um passo de $0,02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$.

No difratograma (figura 33) é possível observar na região de 2θ igual a 25° a presença do pico (002), porém, existe uma diferença significativa quanto à largura e intensidade entre os picos em cada tipo de amostra.

Nota-se também em 2θ igual 45° a presença de uma região onde se tem dois picos de intensidade parecida e muito próximos um do outro, um indício de que o pico (10 $\bar{l}$) que aparece nessa região tenha começado a se desdobrar para dar origem aos picos (100) e (10 $\bar{l}$) [28, 29], refletindo assim em uma maior organização do material modificado com íons metálicos. Nas amostras com 10,0 e 15,0% de Fe que apresentam magnetismo não se observa no difratograma um pico próximo de 5° presente nas amostras que não possuem magnetismo (2,5 e 5,0%). Este pico não foi encontrado em nenhum banco de dado ou na literatura.

Figura 33. Difratoograma das amostras com diferentes concentrações de ferro, 2,5% a), 5,0% b), 10,0% c) e 15,0% d).

V. Conclusão

Pela avaliação dos experimentos, pode-se dizer que as amostras de CPV resultantes dos diferentes tipos de tratamento térmicos em atmosfera de nitrogênio a qual foi submetida a resina sintetizada em laboratório a partir de um precursor orgânico fenólico apresentam propriedades estruturais dependentes da temperatura, como no caso do fator rugosidade que diminui com o tratamento térmico. No que tange as propriedades eletroquímicas, o estudo com vários eletrólitos de suporte mostrou que a atividade eletroquímica do eletrodo depende do eletrólito de suporte utilizado, que o ânion interfere no comportamento voltamétrico e que alguns dos eletrodos tratados termicamente apresentam grupos funcionais na sua superfície e que estes grupos afetam suas propriedades, tais como resistividade eletrônica, parâmetros cinéticos, capacitância diferencial, entre outros. Assim foi utilizado dois sistemas redoxes $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e ferroceno, e calculados parâmetros cinéticos como coeficiente de transferência eletrônica, coeficiente de difusão e coeficiente de transferência de massa, além do parâmetro Λ , parâmetros que nos fizeram concluir que o sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ apresenta comportamento quase-reversível e que o ferroceno apresenta comportamento reversível com alguns desvios como ΔE diferente de $59/n$ mV e a razão I_{pa}/I_{pc} diferente de 1, devido a resistência apresentada pelo nosso eletrodo de trabalho e por se tratar provavelmente de um material que não é bom condutor. Os parâmetros de cinética nos permite concluir que os eletrodos controlados por transferência de massa são pouco influenciáveis pelo movimento difusional e mais pelo gradiente de potencial (movimento por migração) do mesmo, o que estão de acordo com os parâmetros cinéticos obtidos com o eletrodo comercial usado. Assim, apesar de algumas diferenças

com o eletrodo comercial, eletrodos tratados termicamente possuem propriedades, como sua alta resistividade e baixa condução iônica, que permite sua aplicação em diversos meios, tais como eletroanalítica e eletrossíntese. Outro parâmetro calculado foi a capacitância diferencial a qual não é dependente do tratamento térmico, e é maior em menores velocidades, e possui a mesma ordem de grandeza da corrente faradáica, mostrando assim que a corrente é responsável pela corrente de fundo e nossos eletrodos possuem uma capacitância diferencial maior quando comparada ao eletrodo comercial.

Já as amostras de CPV com Fe apresentaram magnetismo quando a porcentagem de ferro em massa se aproximava de 5%, e esse magnetismo ficava mais significativo à medida que era aumentado sua concentração até a faixa de 12%, porcentagem em que o Fe começava a catalisar a oxidação do carbono.

Como perspectiva futura do trabalho, pretendo continuar o estudo desses magnetos moleculares, na tentativa de investigar a estrutura do material, bem como avaliar outros elementos como cobalto e gadolínio, a fim de verificar qual metal apresenta melhores propriedades (ótica, eletroquímicas e magnéticas), e qual a concentração necessária para cada metal começar a ter magnetismo e apresentar atividade catalítica em um material de CPV, tentando assim contribuir para o avanço no estudo desses novos materiais.

VI. Referências

- [1] PIERSON, H. O. Handbook of Carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, processing and application. **Noyes Publication**. 1993.
- [2] ARMANDI, M.; BONELLI, B.; BOTTERO, I.; AREÁN, C. O.; GARRONIC, E. Synthesis and characterization of ordered porous carbons with potential applications as hydrogen storage media. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 103, p. 150-157, 2007.
- [3] YAMADA, S.; SATO, H. Some physical properties of glassy carbon. **Nature**. N. 4812, p. 261-262, 1962
- [4] LEWIS, J.C; REDFERN, B; COWLARD, F.C. Vitreous carbon as a crucible material for a semiconductores **Solid-Slate Electronics** Vol. 6, pp. 251-254, 1963.
- [5] YAMAGUCHI, T. Thermoelectric power of glassy carbon at high temperature. **Carbon** Vol. 1, pp. 535-536, 1964.
- [6] JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. Structure of glassy carbon. **Nature**. v. 231, p. 175-176, 1971.
- [7] INAGAKI, M; NOVA, T. The melting of glassy carbon. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 1964.
- [8] KOTLENSKY, W.V; MARTENS, H.E. Tensile properties of glassy carbon to 2900°C. **Nature** **206**, 1246 – 1247, 1965.
- [9] ZITTEL, H.E.; MILLER, F. J. A Glassy carbon electrode for voltametry. **Analytical Chemistry**. v. 37, p. 200-2003, 1965.
- [10] PLOCK, C.E; VASQUEZ, J. Use of glassy carbon as a working electrode in controlled potential coulometry. **Talanta**, 1969, Vol. 16, pp. 1490 to 1492.
- [11] FISCHBACH, D.B. Magnetic susceptibility of glassy carbon. Ed. 32, parte 1151, **Jet Propulsion Laboratory**, California Institute of Technology, 1968.
- [12] NODA, T; INAGAKI, M; YAMADA, S. A comment on the structure of glassy carbon. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 1968.
- [13] FITZER, E.; SCHAEFER, W.; YAMADA, S. The formation of glasslike carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin. **Carbon**. v.7, p.643 – 648, 1969.

- [14] BARD, J.A. Electroanalytical Chemistry. **Marcel Dekker**, v.17, p.221-364, 1966.
- [15] KINOSHITA, K.; Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties. **John Wiley & Sons**, p.86-91, 1976.
- [16] JENKENIS, G.M.; KAWAMURA, K.K.; Polymeric Carbons – carbon fibre, glass and char. **Cambridge University Press**, 1976.
- [17] NOVAK, A.M; GUEDES, G.P; ALLÃO, R.A; MERCADANTE, L.A; VAZ, M.G.F. Compostos magnéticos moleculares – o desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoestruturados. **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 8, 1756-1764, 2010.
- [18] PEREIRA, R.G. Magnetos Moleculares, Introdução ao magnetismo - monografia, UNICAMP, 2001.
- [19] Muscelli W.C., Dissertação de mestrado - Preparação e Caracterização de Materiais de Carbono via Termopolimerização de Pré-Polímero Fenol-Formaldeído. Universidade de São Paulo (USP), 2012.
- [20] PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitor. **Jornal of Power Sources**. v. 157, p. 11-27, 2006.
- [21] BARD, J. A. Electroanalytical Chemistry. A series of Advances. **Morcel Dekker**. v. 17, 2004.
- [22] FENG, I.; KARWEIK, D. H.; KUWANA, T. Activation and deactivation of glassy carbon electrodes. **Jornal of Electroanalytical Chemistry**. v.189, p. 59-72, 1985.
- [23] FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**. v. 39, p. 937-950, 2001.
- [24] GUTERL, C. V.; SAADALLAH, S.; JUREWICZ, K.; FRACKOWIAK, E.; REDA, M.; PARMENTIER, J.; PATARIN, J.; BEGUIN, F. Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure. **Materials Science and Engineering**. p. 148-155, 2004.
- [25] STUTTS, K. J.; KOVACH, P. M.; KUHR, W. G.; WIGHTMAN, M. Enhanced Electrochemical Reversibility at heat – treated glassy carbon electrodes. **Analytical Chemistry**. v.55, p. 1632-1634, 1983.
- [26] MATSUDA, H; AYABE, Y. **Z. Electrochemistry**, 59, 494 (1955).
- [27] SHYONG, S.; CHR, V.G. Evolution of microstructure and properties of phenolic resins based carbon/carbon composites during pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**. v. 73, p.162-169, 2002.

[28] Skowroński, J. N., Knofczynski, K.; Catalytically graphitized glass-like carbon examined as anode for lithium-ion cell performing at high charge/discharge rates. **Journal of Power Sources**, V. 194, p. 81-87, 2009.

[29] Skowroński, J. N., Knofczynski, K., Inagaki M.; Changes in electrochemical insertion of lithium into glass-like carbon affected by catalytic graphitization at 1000°C. **Solid State Ionic**, V. 178, p. 137-144, 2007.